

Міністерство освіти і науки України
Харківська національна академія міського господарства

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання самостійної роботи

з дисципліни **"ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ"**

(для студентів 1-2 курсів денної форми навчання напряму 6.040106 – “Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування”),

з дисципліни **"ХІМІЯ." Модуль1 "Загальна та неорганічна хімія"**

(для студентів 1-3 курсів заочної форми навчання напряму 6.040106 – “Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування”),

з дисципліни **"ХІМІЯ"**

(для студентів 1 – 2 курсів денної та 1 – 3 курсів заочної форм навчання напрямів 6.060101 – “Будівництво”, 6.050701 – “Електротехніка та електротехнології”, 6.050702 – “Електромеханіка”, 6.070101 – “Транспортні технології (за видами транспорту)”, 6.030601 – “Менеджмент”),

з дисципліни **"ХІМІЯ." Модуль1 "Загальна хімія"**

(для студентів 1 – 2 курсів денної та 1 – 3 курсів заочної форм навчання напрямом 6.060103 – “Гідротехніка (водні ресурси)”)

Методичні вказівки до виконання самостійної роботи з дисципліни "Загальна та неорганічна хімія" (для студентів 1-2 курсів денної форми навчання напряму 6.040106 – “Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування”), з дисципліни "Хімія." Модуль1 "Загальна та неорганічна хімія" (для студентів 1-3 курсів заочної форми навчання напряму 6.040106 – “Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування”), з дисципліни "Хімія" (для студентів 1 – 2 курсів денної та 1 – 3 курсів заочної форм навчання напрямів 6.060101 – “Будівництво”, 6.050701 – “Електротехніка та електротехнології”, 6.050702 – “Електромеханіка”, 6.070101 – “Транспортні технології (за видами транспорту)”, 6.030601 – “Менеджмент”), з дисципліни "Хімія." Модуль1 "Загальна хімія" (для студентів 1 – 2 курсів денної та 1 – 3 курсів заочної форм навчання напряму 6.060103 – “Гідротехніка (водні ресурси)”) / Укл.: Панайотова Т.Д., Нестеренко С.В., Зайцева І.С., Мураєва О.О., Ігнатов І.І., Мокрицька Н.В., Нат Т.П., Волювач С.В. – Харків: ХНАМГ, 2009. – 104с. укр. мовою.

Укладачі: Т.Д. Панайотова,
С.В. Нестеренко,
І.С. Зайцева,
О.О. Мураєва,
І.І. Ігнатов,
Н.В. Мокрицька,
Т.П. Нат,
С.В. Волювач

Рецензент: Т.П. Нат

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 5 від 24.12.08

ЗАГАЛЬНІ ЗАУВАЖЕННЯ

Успішне засвоєння курсу хімії можливо тільки при систематичній і активній участі у процесі навчання самого студента.

Одним зі шляхів активізації вивчення дисципліни є збільшення часу, що витрачає студент на самостійну роботу, а ефект самостійної роботи буде тим вищим, чим краще вона організована.

Мета цих методичних вказівок - допомогти студентам у правильній і раціональній організації самостійної роботи під керівництвом і контролем викладачів.

У вказівках до кожної теми наведений перелік питань, на які студент має давати відповіді. Для контролю якості засвоєння матеріалу кожен студент повинен виконати індивідуальне завдання, варіанти якого наведені в методичних вказівках. Номер варіанта завдання відповідає порядковому номеру студента у груповому журналі академгрупи.

Завдання 1

Основні поняття і закони хімії

Засвоїти наступний матеріал: Основні положення атомно-молекулярної теорії, визначення атома, молекули. Атомна одиниця маси, відносна атомна маса, відносна молекулярна маса, поняття: моль, число Авогадро, молярна маса. Проста речовина, хімічний елемент. Ідеальний газ, закони газового стану, рівняння Менделєєва – Клапейрона. Закон Авогадро і наслідок з нього. Валентність. Закон еквівалентів.

Теоретична частина

Основи атомно-молекулярного вчення вперше були викладені М.В.Ломоносовим (1741р.) у праці „Елементи математичної хімії”. В основі цього вчення лежить принцип дискретності речовини: будь-яка речовина складається з окремих, дуже малих частинок. Відмінність між речовинами зумовле-

на відмінністю між їхніми частинками: частинки однієї речовини однакові, частинки різних речовин – різні.

Частинки речовини перебувають у безперервному русі за будь-яких умов. Для більшості речовин такими частинками є молекули.

Молекула – це найменша частинка речовини, яка має сталий склад і здатна зберігати основні хімічні властивості цієї речовини.

Молекули простих речовин складаються з атомів одного хімічного елемента, а молекули складних речовин – з атомів різних елементів.

Атом – це найменша хімічно неподільна частинка хімічного елемента, яка зберігає його хімічні властивості.

До складу молекул може входити різне число атомів, наприклад, молекули газів (крім інертних) головним чином, складаються з двох атомів, а молекули білків – з сотень тисяч атомів.

Розміри атомів визначаються величинами порядку десятих часток нанометра (10^{-10} м). Абсолютні маси атомів і молекул дуже малі: маса атома найлегшого елемента (Гідрогену) становить $1,67 \cdot 10^{-24}$ г, а маса атома одного з найважливіших елементів – Плюмбуму – $3,4 \cdot 10^{-22}$ г. Зрозуміло, що такими величинами оперувати незручно, тому у розрахунках використовують не абсолютні значення мас атомів, а відносні.

Відносна атомна маса елемента ($A_r(X)$) дорівнює відношенню маси атома елемента до $1/12$ маси атома Карбону – 12. Маса атома ^{12}C дорівнює $19,93 \cdot 10^{-27}$ кг. Одна дванадцята маси атома Карбону – 12, дорівнює: $\frac{19,93 \cdot 10^{-27}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг, і прийнята за одну атомну одиницю маси (а.о.м.).

Відносна атомна маса елемента – це маса його атома, виражена в атомних одиницях маси: $A_r(X) = \frac{m(X)}{1/12 m(\text{C})}$,

де $m(X)$ – маса атома елемента X, $m(\text{C})$ – маса атома Карбону.

Наприклад, відносна атомна маса Гідрогену $A_r(\text{H}) = \frac{1,67 \cdot 10^{-27}}{1,66 \cdot 10^{-27}} = 1 \text{ а.о.м.}$

Відносна молекулярна маса речовини (Mr) – це маса його молекули,

виражена в атомних одиницях маси: $Mr(XY) = \frac{m(XY)}{\frac{1}{12}m(C)} = Ar(X) + Ar(Y)$;

$$Mr(X_a Y_b) = \frac{m(X_a Y_b)}{\frac{1}{12}m(C)} = aAr(X) + bAr(Y), \text{ де}$$

$Mr(XY)$ – відносна молекулярна маса речовини XY ;

$Ar(X)$, $Ar(Y)$ – відносні атомні маси елементів X і Y .

Наприклад, $Mr(H_2O) = 2Ar(H) + Ar(O) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 18$.

Кількість молекул у макроскопічних тілах надзвичайно велика, тому прийнято зазначати не абсолютну кількість атомів і молекул, а відносну. Кількість молекул або атомів у певній речовині прийнято порівнювати з кількістю атомів, що містяться у 0,012 кг Карбону. Відносну кількість атомів і молекул у речовині характеризують фізичною величиною, яку називають **кількістю речовини (n)**. Кількість речовини виражається в молях.

Моль – це така кількість речовини, яка містить стільки молекул, атомів, іонів або інших структурних одиниць, скільки міститься атомів у 0,012 кг нукліда Карбону ^{12}C .

Кількість структурних одиниць, що міститься в одному молі будь-якої речовини, називають **числом Авогадро (N_A)**. Число Авогадро становить $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Тоді кількість речовини можна розрахувати так:

$$n = N / N_A$$

Крім відносної молекулярної маси Mr , у хімії та фізиці широко застосовують поняття „молярна маса M ”.

Молярною масою (M) називають масу речовини, взятої у кількості один моль, її виражають в грамах на моль (г/моль):

$$M = m/n.$$

Треба зауважити, що кількісно молекулярна і молярна маса однакові, але відносна молекулярна маса – безрозмірна величина, а молярна маса має розмірність г/моль).

Ідеальний газ – це математична модель газу, молекули якого не взаємодіють одна з одною, їхню потенційну енергію можна не враховувати, порівняно з кінетичною енергією, а зіткнення молекул зі стінками сосуду та одна з одною абсолютно пружні.

Рівняння стану ідеального газу – рівняння **Менделєєва – Клапейрона**

$$PV = (m/M)RT,$$

де P – тиск, Па; V – об'єм, м³; m – маса, г; M – молярна маса, г/моль; T – температура, К; R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/ (моль К).

У деяких випадках зручно користуватися об'єднаним газовим законом:

$$PV/T = \text{const (для даної маси газу), або } P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2.$$

Якщо $T = \text{const}$ та не змінюється маса газу, то добуток $PV = \text{const}$ або $P_1V_1 = P_2V_2$. Процеси, які відбуваються за сталої температури, називають **ізотермічними**.

Якщо $V = \text{const}$ та не змінюється маса газу, то відношення $P/T = \text{const}$ (закон Шарля), або $P_1/T_1 = P_2/T_2$, або $P_1/P_2 = T_1/T_2$. Процеси, які відбуваються за сталого об'єму, називають **ізохорними**.

Якщо $P = \text{const}$ та не змінюється маса газу, то відношення $V/T = \text{const}$ (закон Гей-Люсака), або $V_1/T_1 = V_2/T_2$, або $V_1/V_2 = T_1/T_2$. Процеси, які відбуваються за сталого об'єму, називають **ізобарними**.

Закон Авогадро: В однакових об'ємах різних газів за однакових умов (температури і тиску) міститься однакова кількість молекул.

Закон Авогадро діє, коли мова йде про гази, і не діє, коли маємо справу з твердими і рідкі речовинами.

Можна розрахувати об'єм, що займають $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (або 1 моль) будь-якого газу за нормальних умов (н.у.). Нормальними умовами вважають температуру 0°C і тиск 101325 Па.

Розрахований об'єм для будь-якого газу за н.у. дорівнює 22,4 л.

Наслідок із закону Авогадро: за однакових умов один моль будь-якого газу займає один і той самий об'єм, який називають молярним об'ємом.

$$V_M = \frac{V}{n},$$

де V_M – молярний об'єм газу л/моль або м³/моль;

V – об'єм даного газу, л або м³;

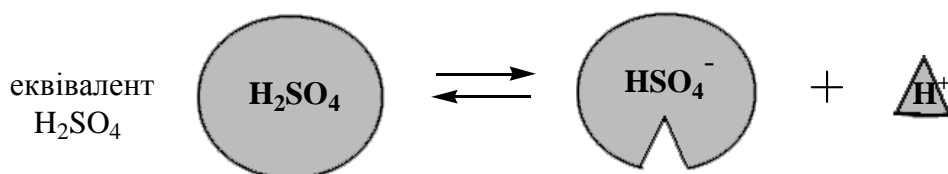
n – кількість речовини в об'ємі V , моль.

Еквівалент речовини – це реальна або умовна частинка цієї речовини, яка в кислотно-основній реакції звільняє один гідроген - іон або сполучається з ним, а в окисно-відновній реакції приєднує або звільняє один електрон.

Наприклад, у реакції (1)



1 молекула 1H⁺, або



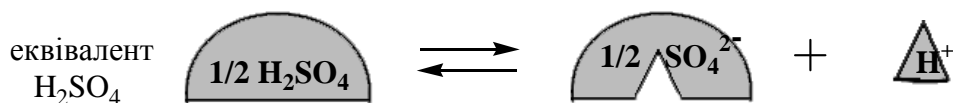
Еквівалент сульфатної кислоти дорівнює 1.

А для реакції (2)



1 молекула 2H⁺

1/2 молекула 1H⁺, або



Еквівалент сульфатної кислоти дорівнює 1/2.

Тобто, еквівалент речовини не є сталим і залежить від реакції, у якій ця речовина бере участь.

Число, яке показує, яка частка реальної частинки речовини X еквівалентна одному гідроген - іону в певній кислотно-основній реакції, називається **фактором еквівалентності речовини X** . Фактор еквівалентності — це величина безрозмірна. У загальному вигляді фактор еквівалентності речовини X позначається символом $f_{\text{екв}}(X)$.

Величина $f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X}$ називається **еквівалентом речовини X**, або еквівалентною формою речовини X і є загальною формою позначення всіх частинок, які реагують у кислотно-основних або окисно-відновних реакціях.

Еквівалент – безрозмірна величина.

Очевидно, що фактор еквівалентності речовини в реакціях може бути рівним або меншим одиниці. Якщо фактор еквівалентності дорівнює 1, то еквівалент ідентичний реагуючій частинці.

Величину фактора еквівалентності кислот, основ, солей в обмінних реакціях у загальному вигляді можна розрахувати за формулою

$$f_{\text{екв}}(\text{X}) = \frac{1}{z}, \quad (4)$$

де **для кислот** z – кількість атомів водню, які можуть бути заміщені в молекулі кислоти на атоми металу (основність кислоти);

для основ z - це кількість гідроксидних груп, які можуть бути заміщені на кислотний залишок (кислотність основи);

для солей z дорівнює $q \cdot n$, де q – заряд катіона метала, n – кількість катіонів у формулі солі.

Для визначення факторів еквівалентності окисників і відновників в **окисно-відновних реакціях** обов'язково потрібно використовувати схему електронного балансу. Число z для речовини в цьому випадку дорівнює числу прийнятих або відданих електронів молекулою речовини.

Молярна маса речовини еквівалента — це маса одного моль речовини еквівалента $f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X}$, що дорівнює добутку фактора еквівалентності $f_{\text{екв}}(\text{X})$ на молярну масу речовини X. Молярна маса речовини еквівалента має форму запису $M(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X})$ і обчислюється за формулою

$$M(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X}) = f_{\text{екв}}(\text{X}) \cdot M(\text{X})$$

Наприклад, молярна маса речовини еквівалента сульфатної кислоти для реакції (2) має наступне позначення й величину:

$$M(f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98 \text{ г/моль} = 49 \text{ г/моль}.$$

Кількість речовини еквівалента $n(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X})$ — це відношення маси речовини до молярної маси його еквівалента:

$$n(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{M(f_{\text{екв}}(\text{X}))} \quad (5)$$

Одиницею кількості речовини еквівалента є моль.

Наприклад, кількість речовини еквівалента сульфатної кислоти в реакції (2): $n(f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \text{H}_2\text{SO}_4) = n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль, тобто 1 моль речовини умовно складається з еквівалентів $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Приклад реакції обміну – осадження



1 моль 1 моль

або 1 молекула 1 молекула

1 молекула 2 Cl^- - іони

$1/2$ молекули 1 Cl^- - іон

У цій реакції одному хлорид-іону еквівалентна $1/2$ молекули речовини натрій сульфату. Один хлорид-іон еквівалентний одному гідроген-іону. Таким чином, $1/2$ молекули Na_2SO_4 еквівалентна одному гідроген-іону. Це приклад, коли умовна частинка певної речовини в певній реакції якимось іншим чином еквівалента одному гідроген-іону. Тоді $f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/2$,

еквівалент Na_2SO_4 має форму запису: $f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1/2 \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Тоді молярна маса еквіваленту має наступну форму запису:

$$M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_4) = f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_4)$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 142 = 71 \text{ г/моль.}$$

Приклад 1. Обчисліть масу заліза, що міститься в оксиді Феруму (III) Fe_2O_3 масою 320 кг.

Дано:

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 320 \text{ кг}$$

$$m(\text{Fe}) = ?$$

Розв'язання.

1) Визначимо кількість речовини $n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}.$$

Розрахуємо молярну масу речовини Fe_2O_3 :

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2 \cdot 56 + 3 \cdot 16 = 160 \text{ г/моль} = 0,16 \text{ кг/моль}.$$

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{320}{0,16} = 2 \cdot 10^3 \text{ моль}.$$

2) Визначимо $n(\text{Fe})$, що міститься в $2 \cdot 10^3$ моль Fe_2O_3 :

1 моль Fe_2O_3 містить 2 моль Fe

$$2 \cdot 10^3 \text{ моль } \text{Fe}_2\text{O}_3 - x; x = 4 \cdot 10^3 \text{ моль}$$

$$n(\text{Fe}) = 4 \cdot 10^3 \text{ моль}.$$

3) Визначимо масу заліза $m(\text{Fe})$, що відповідає $4 \cdot 10^3$ моль Fe:

$$m(\text{Fe}) = M(\text{Fe}) \cdot n(\text{Fe}) = 0,056 \text{ кг/моль} \cdot 4 \cdot 10^3 \text{ моль} = 224 \text{ кг}.$$

Відповідь: $m(\text{Fe}) = 224 \text{ кг}$.

Приклад 2. При відновленні воднем 10,17г оксиду двовалентного металу утворилося 2,25г води, молярна маса еквівалента якої 9,00г/моль. Обчисліть молярні маси еквівалентів оксиду і металу й атомну масу металу. Чому дорівнює об'єм (н.у.) водню, що прореагував у реакції?

Розв'язання. За законом еквівалентів речовини взаємодіють і утворюються в кількостях, що дорівнюють кількостям їх речовин еквівалентів.

Для розв'язання задачі скористуємося слідством із закону еквівалентності, згідно з яким маси речовин, що реагують між собою, пропорційні їх молярним масам еквівалента

$$\frac{m_{\text{оксиду}}}{m_{\text{води}}} = \frac{M(f_{\text{екв}}(\text{оксиду})\text{оксид})}{M(f_{\text{екв}}(\text{води})\text{вода})},$$

$$M(f_{\text{екв}}(\text{оксиду})\text{оксид}) = \frac{m_{\text{оксиду}} \cdot M(f_{\text{екв}}(\text{води})\text{вода})}{m_{\text{води}}} = \frac{10,17 \cdot 9}{2,25} = 40,7 \text{ г/моль}$$

Для визначення молярної маси еквівалента металу використаємо наступне співвідношення:

$$M(f_{\text{екв}}(\text{оксиду})\text{оксид}) = M(f_{\text{екв}}(\text{Me})\text{Me}) + M(f_{\text{екв}}(\text{O})\text{O}),$$

де Me - метал; O- Оксиген.

Розрахуємо молярну масу еквівалента Оксигену:

$$M(f_{\text{екв}}(\text{O})\text{O}) = f_{\text{екв}}(\text{O}) \cdot M(\text{O}) = 1/2 \cdot 16 = 8 \text{ г/моль}$$

Тоді, $M(f_{\text{екв}}(\text{Me})\text{Me}) = M(f_{\text{екв}}(\text{оксиду})\text{оксид}) - M(f_{\text{екв}}(\text{O})\text{O}) = 40,7 - 8 = 32,7 \text{ г/моль}$

$M(f_{\text{екв}}(\text{Me})\text{Me}) = M(\text{Me}) \cdot f_{\text{екв}}(\text{Me})$, (де $f_{\text{екв}}(\text{Me})$ –фактор еквівалентності металу). Оскільки метал двовалентний (отже $f_{\text{екв}}(\text{Me}) = 1/2$), можна розрахувати молярну масу атомів металу:

$$M(\text{Me}) = M(f_{\text{екв}}(\text{Me})) / f_{\text{екв}}(\text{Me}) = 32,7 : 1/2 = 65,4 \text{ г/моль}.$$

Молярна маса атомів металу кількісно співпадає з відносною атомною масою і дорівнює 65,4 а.о.м. – цей метал Zn. Оксид цинку - ZnO.

Молярним об'ємом еквівалента називається об'єм, який займає за певних умов 1 моль еквівалента речовини. Наприклад, за нормальних умов молярний об'єм еквівалента кисню дорівнює $V(1/4\text{O}_2) = V(\text{O}_2) \cdot f_{\text{екв}}(\text{O}_2) = 22,4/4 = 5,6 \text{ л}$ (де $V(\text{O}_2)$ - молярний об'єм, що дорівнює 22,4 л; $f_{\text{екв}}(\text{O}_2) = 1/4$), а молярний об'єм еквівалента водню відповідно буде - $V(1/2\text{H}_2) = V(\text{H}_2) \cdot f_{\text{екв}}(\text{H}_2) = 22,4/2 = 11,2 \text{ л}$ ($f_{\text{екв}}(\text{H}_2) = 1/2$).

Запишемо закон еквівалентів в об'ємному виразі:

$$\frac{m_{\text{води}}}{M(f_{\text{екв}}(\text{води})\text{вода})} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V(1/2\text{H}_2)}$$

Розрахуємо, який об'єм водню вступив у реакцію:

$$V_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{води}} \cdot V(1/2\text{H}_2)}{M(f_{\text{екв}}(\text{води})\text{вода})} = \frac{2,25 \cdot 11,2}{9} = 2,8 \text{ л(н.у.)}$$

Відповідь: $M(1/2\text{металу}) = 32,7 \text{ г/моль}$; $M(f_{\text{екв}}(\text{оксиду})\text{оксид}) = 40,7 \text{ г/моль}$;

$Ar(\text{металу}) = 65,4 \text{ а.о.м.}$; $V_{\text{H}_2} = 2,8 \text{ л(н.у.)}$.

Виконати завдання

1. При розкладанні якої маси (г) бертолетової солі ($2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$) утвориться:

Номер варіанта	Речовина	Кількість	Номер варіанта	Речовина	Кількість
1	Cl_2	$1,2 \cdot 10^{17}$ атомів	4	O_2	10^{19} молекул
2	K	10^{-11} моль	5	Cl_2	18 мл
3	O_2	240 м ³	6	K	25 г

Обчислити масу (г) таких речовин:

Номер варіанта	Речовина	Кількість	Номер варіанта	Речовина	Кількість
7	CO_2	$2 \cdot 10^8$ атомів	8	HCl	40 см ³ (н.у.)
9	H_2	10^{10} молекул	12	HBr	20 см ³ (н.у.)
10	O_2	28 м ³ (н.у.)	13	NH_3	10^{25} молекул
11	HBr	10^{20} молекул	14	NH_3	10 дм ³ (н.у.)

Скільки атомів Сульфуру міститься в наведених речовинах:

Номер варіанта	Речовина	Кількість	Номер варіанта	Речовина	Кількість
15	H_2S	10 см ³ (н.у.)	20	S	10 мг
16	H_2S	10 г	21	Na_2SO_4	14,2 г
17	Na_2SO_3	0,5 моль	22	MgSO_4	1,2 г
18	Na_2SO_3	378 г	23	SO_2	2 дм ³ (н.у.)
19	H_2SO_4	10 г	24	SO_3	100 см ³ (н.у.)
			25	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	20 г

В усіх варіантах обчислити об'єм газів за нормальних умов, якщо це і не було передбачено завданням.

У варіантах 17-19, 21, 22 обчислити об'єм SO_2 або SO_3 (н.у.), що знадобиться для утворення зазначеної кількості речовин.

2. При взаємодії металу з кислотою виділяється водень. За наведеними в умові даними обчислити відсутні величини:

№ ва-ріанта	Маса металу $m(\text{Me})$, г	Молярна маса еквіваленту металу M , г/ моль	Маса H_2 $m(\text{H}_2)$, г	Об'єм H_2 $V(\text{н.у.})$
1	16,8	—	0,3	—
2	—	27,9	—	700см^3
3	0,376	8,99	—	—
4	0,030	—	-	32см^3
5	3,04	—	0,252	—
6	—	16,2	—	$0,83\text{дм}^3$
7	2,28	—	—	$1,12\text{дм}^3$
8	3,0	—	—	$5,6\text{дм}^3$
9	—	12	—	$0,224\text{дм}^3$
10	—	2,8	0,1	—

Оксиди металу відновлюються воднем. За наведеними даними обчисліть молярну масу еквіваленту металу, оксиду металу та відсутні величини:

№ варі-анта	Маса оксиду, m , г	Молярна маса еквіваленту оксиду, M , г/ моль	Молярна маса еквіваленту металу M , г/моль	Маса H_2 m , г	Об'єм H_2 $V(\text{н.у.})$
11	1,8	—	—	—	833 см^3

12	8,0	—	—	0,2 г	—
13	14,4	—	—	0,2 г	—
14	36	—	—	—	1,12дм ³
15	16	—	—	0,6	—

3. Вважаючи газ ідеальним і приймаючи до уваги наведені дані (табл.1.1.), де m – маса газу, г; n – число молей; T – температура, К; P – тиск, Па; V – об'єм, м³; розрахувати невідомі величини.

№	Газ	m	n	T_1	T_2	P_1	P_2	V_1	V_2
1	N ₂	100	-	273	273	1,013·10 ⁵	-	-	0,20
2	H ₂	-	15	273	-	-	1,299·10 ⁵	0,336	0,336
3	H ₂	6	-	298	298	-	1,49·10 ⁵	0,085	-
4	Cl ₂	-	1,4	-	300	1,164·10 ⁴	-	0,37	0,37
5	CO	-	-	273	-	1,013·10 ⁵	1,013·10 ⁵	0,188	0,350
6	CO	-	4,2	293	293	1,218·10 ⁵	-	-	0,100
7	CO	-	1,7	315	400	-	-	0,26	0,26
8.	CO ₂	-	-	275	400	1,27·10 ⁶	1,27·10 ⁶	-	0,013
9	CO ₂	123,2	-	280	280	-	1,3002·10 ⁵	0,06	-
10	CO ₂	-	1,5	298	-	-	4,2500·10 ⁵	0,01	0,01
11	CS ₂	-	-	-	490	2,138·10 ⁵	1,746·10 ⁵	0,042	0,042
12	COCl ₂	237,6	-	273	273	1,0131·10 ⁵	-	-	0,154
13	H ₂ O	—	2	—	600	4,157·10 ⁵	4,157·10 ⁵	0,012	—
14	H ₂ O	—	—	330	330	4,988·10 ⁶	—	0,00165	0,00412
15	H ₂ O	104,4	—	—	390	1,0287·10 ⁵	—	0,15	0,15
16	H ₂ S	—	3	—	300	1,013·10 ⁶	1,013·10 ⁶	0,01	—
17	NH ₃	—	—	310	310	7,05·10 ⁵	—	0,015	0,008
18	NH ₃	—	5,5	298	—	2,85·10 ⁶	2,85·10 ⁶	—	0,01
19	SO ₂	64	—	—	347,8	5,06·10 ⁶	—	0,0012	0,0012
20	SO ₃	—	—	636,4	280	3,12·10 ⁵	3,12·10 ⁵	—	0,011
21	CH ₄	—	1	—	500	1,0131·10 ⁵	—	0,0224	0,0224
22	CH ₄	96	—	288	288	—	5,5256·10 ⁵	0,013	—
23	CH ₄	—	—	461,9	—	5,12·10 ⁶	5,12·10 ⁶	0,003	0,006
24	C ₂ H ₂	—	2,5	298	298	2,05·10 ⁵	—	—	0,015
25	C ₂ H ₆	45	—	350	—	—	1,013·10 ⁵	0,034	0,034

Завдання 2

Будова атома. Періодичний закон Д.І. Менделєєва

Засвоїти наступний матеріал: Загальні уявлення про будову атомів. Склад ядра атома. Характеристика поведінки електронів в атомах. Квантові числа. Правила, за якими формуються електронні оболонки атомів (принцип Паулі, правило Хунда, правила Клечковського). Електронні формули і схеми електронних структур (електронографічні формули) атомів. Періодичний закон Д.І. Менделєєва. Періодична система хімічних елементів. Вплив електронної будови атомів на властивості елементів. Енергія іонізації й спорідненості до електрона. Електронегативність елементів.

Теоретична частина

Атом складається із протонів, нейтронів і електронів. У центрі атома знаходиться позитивно заряджене ядро, що складається з протонів і нейтронів. Ядро оточене електронною хмарою, яка займає більшу частину об'єму.

Протон – це позитивно заряджена частинка, маса якої дорівнює одній атомній одиниці маси (а.о.м.), а заряд умовно дорівнює +1.

Нейтрон – це електронеутральна частинка, маса якої дорівнює одній атомній одиниці маси.

Електрон – це негативно заряджена частинка, маса якої дорівнює 0,00054 а.о.м., а заряд умовно дорівнює -1.

Ядро має позитивний заряд, який дорівнює кількості протонів. Кількість протонів у ядрі атома визначається порядковим номером елемента в періодичній системі. Атом - це електронеутральна частинка. Тому кількість протонів в атомі завжди дорівнює кількості електронів. Отже, порядковий номер елемента вказує на заряд ядра (тобто, на кількість протонів і на число електронів в атомі).

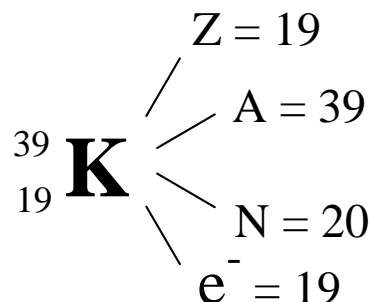
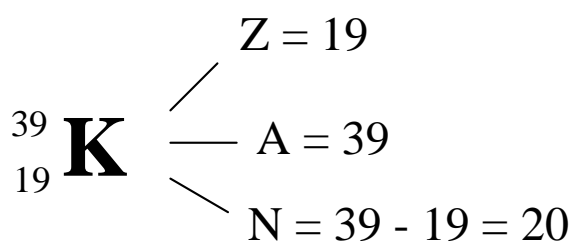
Маса атома A (інакше масове число) дорівнює сумі мас усіх частинок, які входять до складу атома. Враховуючи, що маса електронів порівняно з масою протонів і нейтронів незрівнянно мала, можна вважати, що маса атома визначається масою його протонів і нейтронів. Таким чином:

$$A = Z + N,$$

N – число нейтронів.

порядковий номер – 19; кількість протонів – 19; заряд ядра – +19; кількість електронів – 19.

Склад атома:



Відомо, що кількість протонів характеризує заряд ядра і належність атома до даного хімічного елемента. Якщо атоми одного й того ж елемента мають однаковий заряд ядра (однакову кількість протонів), але різну масу (різне масове число), їх називають **ізотопами** одного й того ж елемента.

$$\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c} \text{Z} = 8 \\ \diagup \\ \text{A} = 16 \\ \diagdown \\ \text{N} = 8 \end{array} & \begin{array}{c} \text{Z} = 8 \\ \diagup \\ \text{A} = 17 \\ \diagdown \\ \text{N} = 9 \end{array} & \begin{array}{c} \text{Z} = 8 \\ \diagup \\ \text{A} = 18 \\ \diagdown \\ \text{N} = 10 \end{array} \\
{}^{16}_8\mathbf{O} & {}^{17}_8\mathbf{O} & {}^{18}_8\mathbf{O}
\end{array}$$

Атомна маса елемента в періодичній системі дорівнює середньому арифметичному значенню мас всіх його ізотопів з урахуванням їх поширеності в природі.

Так, природний Хлор – це суміш 77,35 % ізоотопу $^{35}_{17}\text{Cl}$ й 22,65 % ізоотопу $^{37}_{17}\text{Cl}$. Тому $Ar(\text{Cl}) = \frac{35 \cdot 77,35 + 37 \cdot 22,65}{100} = 35,453$.

Хімічні властивості всіх ізотопів одного елемента однакові. Отже, хімічні властивості елементів залежать від заряду ядра атома, а не від його атомної ма-

си. Заряд ядра атома – головна характеристика елемента. **Хімічний елемент** – це сукупність атомів з однаковим зарядом ядра.

Тому **періодичний закон Менделєєва** формулюють наступним чином: **Властивості елементів, а також утворених ними простих і складних сполук перебувають у періодичній залежності від величини заряду ядер їхніх атомів.**

Будова електронної оболонки атома. Квантові числа.

Електронна оболонка - це сукупність електронів в атомі.

Стан електронів в атомі можна уявити у вигляді електронної хмари з певною густиною електричного заряду в кожній точці. Електронні хмари різних електронів знаходяться на різних відстанях від ядра й мають різну форму.

Атомна орбіталь (АО) – геометричне уявлення про рух електрона в атомі. Така особлива назва (не орбіта, а орбіталь) свідчить про те, що рух електрона в атомі відрізняється від класичного руху за траєкторією й описується законами квантової механіки.

Атомна орбіталь – це простір навколо ядра атома, в якому ймовірність знаходження електрона найбільш висока (90-95 %).

Електронну структуру і властивості електронів атома визначають квантові числа.

1. Головне квантове число n визначає енергію електрона в атомі й може набувати значень від 1 до ∞ (тільки цілі, позитивні числа). Чим менше n , тим більше енергія взаємодії електрона з ядром (тим ближче до ядра знаходиться електрон). Електрони з однаковим значенням n утворюють енергетичний рівень. Кількість рівнів, на яких перебувають електрони, збігається з номером періоду, у якому знаходиться елемент у періодичній системі. Номера цих рівнів позначають цифрами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 (рідше – літерами K, L, M, N, O, P, Q).

1. Орбітальне (побічне) квантове число l визначає форму орбіталі. Воно може набувати значень тільки цілих чисел від 0 до $(n - 1)$, де n – головне квантове число. $l = 0, 1, 2, 3... (n - 1)$.

Крім числових орбітальне квантове число l має і літерні позначення:

Числове позначення орбітального квантового числа (l)	0	1	2	3	4
Літерне позначення	s	p	d	f	g

Електрони з однаковим значенням l утворюють підрівень. Підрівні позначаються літерами s, p, d, f,... Кількість енергетичних підрівнів дорівнює номеру даного енергетичного рівня, тобто значенню головного квантового числа. Так на першому енергетичному рівні ($n = 1$) є один підрівень (s), на другому енергетичному рівні ($n = 2$) можливі тільки два підрівня (s і p), для яких $l = 0$ (s-підрівень), $l = 1$ (p-підрівень), на третьому ($n = 3$) – три підрівня (s, p і d) і т.д. Кількість енергетичних підрівнів дорівнює номеру даного енергетичного рівня, тобто значенню головного квантового числа n .

Підрівні відрізняються один від одного енергією зв'язку електрона з ядром.

Орбіталі одного підрівня ($l = \text{const}$) мають однакову енергію й форму.

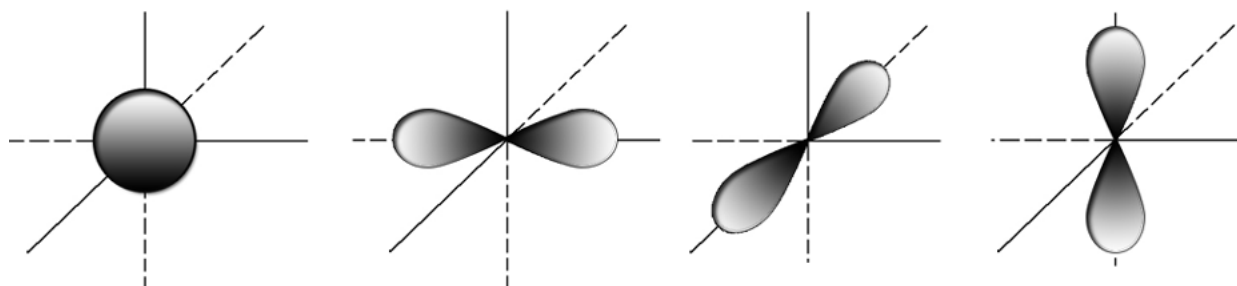
s-орбіталь має сферичну форму, p-орбіталь має форму гантелі (вісімки), d- і f-орбіталі мають більш складні форми.

Позначення орбіталі включає номер енергетичного рівня й літеру, що відповідає даному підрівню: 1s, 3d – орбіталь.

Таким чином, енергія електрона в атомі залежить не тільки від значення головного квантового числа n , але й від значення орбітального числа l . А це означає, що **енергія електрона в атомі визначається** сумою значень головного і орбітального квантових чисел $n + l$.

3. Магнітне квантове число m_l визначає розташування атомної орбіталі в просторі й може у межах певного підрівня приймати значення цілих чисел від $-l$ до $+l$, у тому числі значення нуль. Тобто m_l для даного значення l буде мати $(2l + 1)$ значень. Так, при $l = 0$ (це s-орбіталь) можливе тільки $m_l = 0$. Це означає, що s-орбіталь має однакову орієнтацію відносно трьох осей координат (Рис. 1, а). При $l = 1$ (p-орбіталь) m_l може набувати трьох значень: $-1, 0, +1$.

Це означає, що можуть існувати три p -орбіталі (p_x, p_y, p_z) з орієнтацією за координатними осями x, y, z (Рис. 1, б). При $l = 2$ (d -орбіталь) m_l може набувати п'ять значень: $-2, -1, 0, +1, +2$. Це означає, що може існувати п'ять d -орбіталей і так далі.



s -орбіталь

Рис. а

p_x -орбіталь

p_y -орбіталь

Рис. б

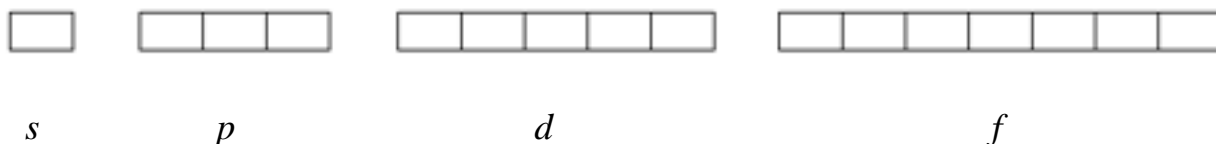
p_z -орбіталь

Рис. 1 Зображення атомних орбіталей

Магнітне квантове число визначає кількість значень орбіталей на підрівні, що дорівнює кількості значень m_l .

Орбітальне квантове число (l)	Магнітне квантове число (m_l)	Число орбіталей з даним значенням ($2l + 1$)
0 (s)	0	1
1 (p)	$-1, 0, +1$	3
2 (d)	$-2, -1, 0, +1, +2$	5
3 (f)	$-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	7

Орбітали зображують у вигляді енергетичних комірок, кількість яких на даному підрівні визначається кількістю значень магнітного квантового числа $m_l = 2l + 1$.



s

p

d

f

4. Спінове квантове число m_s може набувати тільки двох значень $+1/2$ і $-1/2$. Вони відповідають двом можливим і протилежним один одному напрямкам власного магнітного моменту електрона, що називають спіном (від англ.

spin – веретено). Для позначення електронів з різними спінами використовують символи: \uparrow і \downarrow .

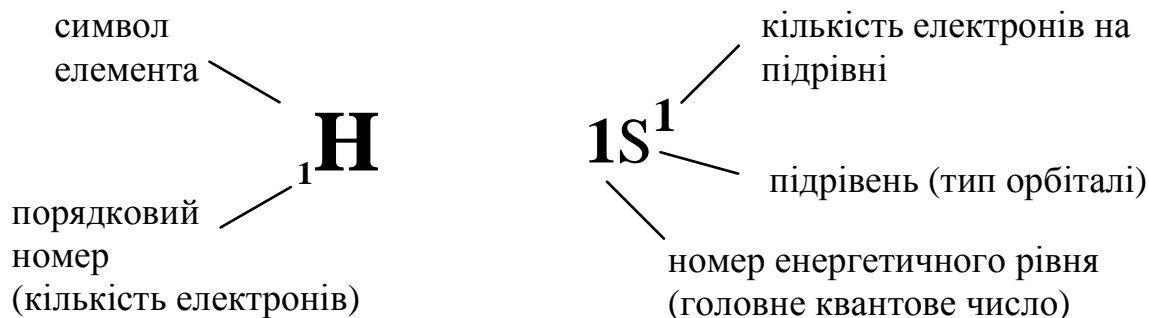
Отже, стан електрона в атомі визначається значеннями всіх чотирьох квантових чисел, які характеризують енергію електрона, його спін, форму електронної хмари і її орієнтацію у просторі.

Електронні й електронографічні формули

Будову електронних оболонок атомів записують за допомогою електронних формул.

Електронна формула – це форма запису електронної будови атома елемента з розподілом електронів за рівнями і підрівнями.

Запишемо електронну будову атома Гідрогену, при цьому скористаємося наступною формою запису:



Послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів і підрівнів визначається обов'язковими правилами:

1) в атомі не може існувати навіть двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел (принцип Паулі). Наслідком цього правила є те, що на одній орбіталі не може перебувати понад два електрони з протилежно спрямованими спінами:

$\boxed{\uparrow}$ – неспарений електрон;

$\boxed{\uparrow\downarrow}$ – спарені електрони (з антипаралельними або протилежно спрямованими спінами).

Використовуючи принцип Паулі, можна розрахувати максимальну кількість електронів на енергетичному рівні й підрівні.

Підрівень	Число орбіталей	Максимальна кількість електронів
<i>s</i>	1	2
<i>p</i>	3	6
<i>d</i>	5	10
<i>f</i>	7	14

Максимальна кількість електронів N на енергетичному рівні обчислюється за формулою

$$N = 2n^2,$$

де n – головне квантове число.

- 2) Сумарне спінове число електронів даного підрівня повинно бути максимальним (**правило Хунда**).

Наприклад: на $2p$ -підрівні потрібно розмістити три електрона ($2p^3$)



– сумарний спін дорівнює $3/2$, відповідає правилу Хунда;



– сумарний спін дорівнює $1/2$, не відповідає правилу Хунда.

да.

Стабільному стану електрона в атомі відповідає мінімальне значення його енергії. Будь-який інший його стан є збудженим, нестабільним, з якого електрон самодовільно переходить у стан з більш низьким рівнем енергії. Тому **послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів визначається правилом найменшого запасу енергії:**

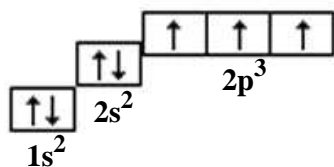
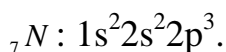
- 3) електрони насамперед займають орбіталі з найменшим рівнем енергії, тобто з меншим значенням суми $n + l$.

Якщо сума $n+l$ двох різних орбіталей однакова, то першою заповнюється орбіталь, у якої n менше.

Для того, щоб написати електронну формулу атома, необхідно знати його порядковий номер у таблиці Менделєєва (він відповідає кількості електронів) і номер періоду (вказує на кількість енергетичних рівнів).

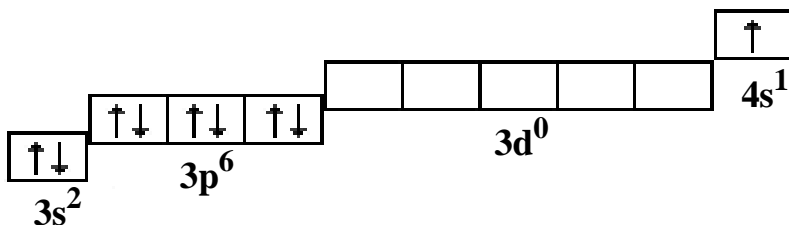
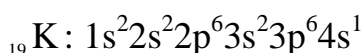
Запишемо електронну формулу Нітрогену (порядковий номер сім, період – другий). В атомі Нітрогену 7 електронів знаходяться на двох енергетичних

рівнях. Ми вже знаємо, що на 1 рівні є тільки один підрівень – s , і на ньому можуть знаходитися максимально два електрони: $1s^2$. На 2 рівні є два підрівня – s і p : $2s2p$. На другому енергетичному рівні нам треба розмістити $7 - 2 = 5$ електронів: $2s^22p^3$. Електронну будову атома Нітрогену можна записати за допомогою наступної формули:



– графічна електронна формула (три електрони на $2p$ - підрівні розміщуємо так, щоб сумарний спін був максимальним).

Складніше заповнюються електронні оболонки атомів елементів четвертого періоду – в них є по чотири енергетичних рівня. Запишемо електронну формулу і схему електронної структури атома Калію.



На третьому енергетичному рівні є три підрівня: s , p і d , але після заповнення $3p$ -орбіталі заповнюватися буде не $3d$, а $4s$ -орбіталь. Це відбувається відповідно до першого правила Клечковського. Справді, для $3d$ -підрівня ($n = 3$, $l = 2$) $n + l = 5$, а для $4s$ -підрівня ($n = 4$, $l = 0$) $n + l = 4$. Отже, енергія $4s$ -підрівня менша, ніж $3d$ -підрівня, тому $4s$ -підрівень повинен заповнюватися раніше.

З урахуванням правил Клечковського послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів і підрівнів атомів елементів має наступний вигляд:



Періодична система елементів (таблиця Менделєєва) - класифікація хімічних елементів, що дозволяє виявити залежність їхніх властивостей від кількості протонів у атомному ядрі. Спочатку система розроблена російським хімі-

ком Д.І. Менделєєвим на підставі відкритого ним у 1869 році періодичного закону залежності властивостей елементів від атомної маси і є його графічним вираженням.

Періодична система складається з періодів і груп.

Період – це горизонтальний рядок. Усього в таблиці 7 періодів. Перший, другий і третій періоди (1, 2, 3) складаються з одного ряду й називаються малими. 4, 5 і 6 періоди складаються із двох рядів і називаються великими. 7 період складається з одного ряду (незакінчений).

Група – це вертикальний стовпець. Усього вісім груп. Номер групи позначено римськими цифрами (I, II, III ...). Кожна група складається із двох підгруп: головної (A) і побічної (B).

У головну підгрупу (A) входять елементи малих і великих періодів.

У побічну підгрупу (B) входять елементи тільки великих періодів.

Наприклад, у першому періоді розташовані тільки два елементи: Гідроген і Гелій. У першій групі (I)

головна підгрупа (I A): H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr;

побічна підгрупа (I B): Cu, Ag, Au.

Розташування хімічного елемента в періодичній системі визначається будовою атома і його властивостями.

Порядковий номер елемента – визначає заряд ядра атома й кількість електронів.

Номер періоду – кількість енергетичних рівнів.

Номер групи – кількість електронів у зовнішньому електронному шарі атома (валентність).

Усього груп вісім. Кількість електронів у зовнішньому шарі всіх атомів не більше восьми.

У залежності від того, який підрівень заповнюється електронами останнім, елементи поділяють на: *s-елементи*, *p-елементи*, *d-елементи*, і *f-елементи* (електронні сімейства).

Максимальна кількість електронів на s -орбіталі – два. Тому в кожному періоді є два s -елементи. Максимальна кількість електронів на p -орбіталі – шість. Тому в кожному періоді (крім першого й сьомого) є шість p -елементів. Максимальна кількість d -елементів – десять, f -елементів – чотирнадцять. Структура періодичної системи елементів визначається електронною будовою атомів.

Виконати завдання

1. Скласти електронні й електронографічні формули наведених елементів. Дати порівняльну характеристику хімічних властивостей елементів залежно від їхнього розташування в періодичній системі Д.І. Менделєєва. Визначити, до якого сімейства елементів (s -, p -, d -, f -) відносяться елементи. Яку валентність мають ці елементи в основному і збудженому стані?

Скласти формули вищих оксидів елементів і вказати їхній характер (кислотний, основний, амфотерний). Який із двох елементів має більшу електронегативність :

Номер варіанта	Назва елемента	Номер варіанта	Назва елемента
1	Силіцій, Титан	14	Телур, Молібден
2	Фосфор , Ванадій	15	Сульфур, Хром
3	Хром, Сульфур	16	Ніобій, Арсен
4	Манган, Хлор	17	Цирконій, Германій
5	Арсен, Ніобій	18	Арсен, Ванадій
6	Селен, Молібден	19	Ітрій, Галій
7	Титан, Германій	20	Хлор, Манган
8	Германій, Цирконій	21	Ванадій, Фосфор
9	Скандій, Галій	22	Молібден, Селен
10	Ванадій, Арсен	23	Бром, Манган
11	Силіцій, Титан	24	Силіцій, Титан
12	Селен, Молібден	25	Селен, Хром
13	Бром, Технецій		

2. Серед наведених електронних конфігурацій вказати неможливі. У чому причина неможливості їх реалізації у незбудженому стані атома?

Номер варіанта	Електронні конфігурації	Номер варіанта	Електронні конфігурації
1	$1p^3; 3d^3$	14	$4p^2; 3f^{10}$
2	$4s^1; 4p^7$	15	$4d^{14}; 4f^5$
3	$2d^1; 3d^4 4s^2$	16	$2p^6; 2d^4$
4	$3p^6; 3s^0 3p^1$	17	$3p^5; 1d^3$
5	$3d^{12}; 5p^6$	18	$2d^5; 3s^2$
6	$4p^3; 2f^1$	19	$5p^4 6s^1; 4f^{14}$
7	$4s^3; 5d^8$	20	$4s^4; 3d^8$
8	$4f^{11}; 3p^8$	21	$3p^5; 3f^5$
9	$2d^3; 4p^2$	22	$3d^{10}; 4p^8$
10	$3f^3; 2p^5$	23	$3d^{11}; 4f^{12}$
11	$2p^2 3s^1; 3d^3$	24	$2f^{13}; 3p^3$
12	$2p^4; 3d^{10} 4s^0$	25	$4p^4; 3s^3$
13	$1d^2; 4p^5$		

3. Зазначити, у яких періодах, групах та підгрупах періодичної системи елементів містяться елементи, якщо відома будова зовнішніх електронних оболонок атомів. Навести назви та порядкові номери елементів.

Номер варіанта	Будова зовнішніх електронних оболонок	Номер варіанта	Будова зовнішніх електронних оболонок
1	$2p^6 3s^2; 4s^2 4p^5$	14	$6s^2 6p^3; 3d^{10} 4s^1$
2	$3d^{10} 4s^2; 6s^2 6p^1$	15	$2p^6 3s^2; 3d^6 4s^2$
3	$3d^6 4s^2; 5p^6 6s^1$	16	$4p^6 5s^1; 5d^1 6s^2$
4	$3s^2 3p^2; 2p^6 3s^1$	17	$6d^2 7s^2; 4d^8 5s^2$
5	$4d^5 5s^2; 4s^2 4p^6$	18	$5d^3 6s^2; 6p^6 7s^2$
6	$5d^2 6s^2; 3p^6 4s^2$	19	$4s^2 4p^4; 3d^7 4s^2$
7	$5p^6 6s^2; 6s^2 6p^2$	20	$3d^8 4s^2; 5s^2 5p^3$

8	$5d^4 6s^2; 4d^{10} 5s^2$	21	$5p^6 6s^1; 5d^5 6s^2$
9	$6s^2 6p^5; 2s^2 2p^4$	22	$5s^2 5p^2; 6p^6 7s^2$
10	$3p^6 4s^1; 5d^5 6s^2$	23	$3s^2 3p^3; 5s^2 5p^6$
11	$5s^2 5p^5; 5d^7 6s^2$	24	$6d^8 7s^2; 1s^2 2s^2$
12	$4p^6 5s^2; 3d^4 4s^2$	25	$5s^2 5p^1; 4d^4 5s^2$
13	$3s^2 3p^5; 1s^2 2s^1$		

4. Написати електронні формули іонів.

Номер варіанта	Будова зовнішніх електронних оболонок	Номер варіанта	Будова зовнішніх електронних оболонок
1	$Mg^{2+}; I^-; Ni^{2+}$	14	$Bi^{3+}; Ca^{2+}; Te^{2-}$
2	$Fe^{2+}; Na^+; O^{2-}$	15	$Mo^{2+}; Mg^{2+}; F^-$
3	$Fe^{3+}; Ca^{2+}; Zn^{2+}$	16	$Sn^{2+}; P^{3-}; Be^{2+}$
4	$Mn^{2+}; Br^-; K^+$	17	$Cs^+; Sc^{3+}; Cl^-$
5	$S^{2-}; Fe^{2+}; Li^+$	18	$In^{3+}; Li^+; F^-$
6	$N^{3-}; Cu^{2+}; F^-$	19	$Cr^{3+}; Rb^+; Br^-$
7	$Ba^{2+}; Cl^-; Co^{2+}$	20	$Al^{3+}; S^{2-}; Fe^{3+}$
8	$P^{3-}; Cr^{3+}; Na^+$	21	$H^+; Mn^{2+}; Te^{2-}$
9	$Pb^{2+}; Rb^+; I^-$	22	$Co^{2+}; P^{3-}; Na^+$
10	$Sn^{2+}; K^+; O^{2-}$	23	$Mo^{2+}; Cl^-; Al^{3+}$
11	$Hg^{2+}; Cl^-; Mg^{2+}$	24	$Mg^{2+}; Br^-; Bi^{3+}$
12	$Sc^{3+}; N^{3-}; Na^+$	25	$O^{2-}; In^{3+}; Ca^{2+}$
13	$Al^{3+}; S^{2-}; Mn^{2+}$		

5. Які підрівні яких електронних рівнів мають значення $(n+l)$ із тих, що наведені нижче? В якій послідовності їх заповнюють електрони?

Номер варіанта	$(n+l)$	Номер варіанта	$(n+l)$	Номер варіанта	$(n+l)$
1	1; 8	9	2; 8	17	8; 3
2	2; 7	10	4; 3	18	4; 1
3	6; 3	11	5; 4	19	2; 4

4	5; 1	12	6; 7	20	5; 7
5	2; 4	13	6; 5	21	3; 6
6	3; 5	14	5; 2	22	4; 2
7	4; 6	15	6; 3	23	5; 1
8	7; 1	16	1; 7	24	3; 4
				25	2; 5

Завдання 3

Хімічна кінетика і хімічна рівновага

Засвоїти наступний матеріал: Швидкість хімічної реакції (гомогенної, гетерогенної). Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин (закон дії мас). Вплив температури на швидкість реакції. Правило Вант-Гоффа. Енергія активації. Необоротні й оборотні реакції. Хімічна рівновага. Константа хімічної рівноваги. Вплив зміни зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги. Принцип Ле Шательє. Фактори, які визначають напрямок протікання хімічних реакцій.

Теоретична частина

Розділ хімії, що вивчає швидкість перебігу хімічних реакцій, називається **хімічною кінетикою**.

Хімічна кінетика вивчає як гомогенні, так і гетерогенні реакції. Гомогенні реакції відбуваються в однорідному середовищі (гомогенній системі) в усьому об'ємі системи. Гетерогенні реакції відбуваються в неоднорідному середовищі (гетерогенній системі) – між речовинами, які перебувають у різних фазах. Хімічна взаємодія у цьому разі відбувається на межі розподілу фаз.

Швидкість реакції характеризується зміною молярної концентрації будь-якої з вихідних речовин або кінцевих продуктів реакції за одиницю часу.

Для гомогенної реакції можна записати як:

$$V = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \text{ [моль/(л·с)]},$$

де V – швидкість реакції;

c_1 і c_2 – молярні концентрації однієї з реагуючих речовин у різні моменти часу τ_1 і τ_2 відповідно.

Знаки "+" і "-" вказують, за якою з речовин визначають швидкість реакції: якщо за вихідною – знак "-" (концентрація вихідних речовин під час перебігу реакції зменшується, $\Delta c < 0$, а швидкість завжди величина позитивна), якщо за кінцевою – знак "+".

Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин, їхньої концентрації, температури, а також від присутності **каталізатора** (речовина, яка прискорює реакцію, а сама при цьому не змінюється), або **інгібітора** (речовина, яка сповільнює реакцію).

Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин визначається законом дії мас (закон К. М. Гульдберга і П. Вааге): швидкість хімічної реакції за сталої температури прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам.

Для реакції $aA + bB \rightarrow cC + dD$ закон дії мас можна записати так:

$$V = k[A]^a[B]^b,$$

де $[A]$ и $[B]$ – молярні концентрації речовин A і B ;

a і b – стехіометричні коефіцієнти;

k – коефіцієнт пропорційності, що називають константою швидкості реакції.

Для гетерогенних реакцій у вираз швидкості концентрація твердих речовин не входить.

Наприклад, для реакції $C_{(тв)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$

$$V = k[O_2]$$

Константа швидкості (k) реакції відповідає швидкості реакції за концентрацій реагуючих речовин, що дорівнюють 1 моль/л.

З підвищенням температури швидкість хімічних реакцій здебільшого зростає. Згідно з правилом Вант - Гоффа: при підвищенні температури системи на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає в 2-4 рази, або математично:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

де V_{t_2} и V_{t_1} – швидкості реакції відповідно за початкової t_1 і кінцевої t_2 температур;

γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, кількісне значення якого може бути цілим або дробовим.

Хімічна рівновага в оборотних реакціях. Оборотна реакція відбуваються як у прямому, так і в зворотному напрямку.



$$V_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}}[A]^a[B]^b; V_{\text{зв.}} = k_{\text{зв.}}[C]^c[D]^d.$$

Хімічна рівновага – це такий стан системи, за якого швидкості прямої та зворотної реакцій стають однаковими ($V_{\text{пр.}} = V_{\text{зв.}}$). Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є її константа.

Для оборотної реакції

$$K = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{зв.}}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

де K – константа хімічної рівноваги;

$[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – рівноважні концентрації (концентрації, що встановлюються в стані хімічної рівноваги) компонентів.

Для гетерогенних реакцій у вираз константи рівноваги входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газовій або рідкій фазі.

Константа хімічної рівноваги визначає глибину перебігу процесу в момент досягнення стану рівноваги.

Вплив зміни зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги визначається за правилом, яке дістало назву принципу Ле Шательє: якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, подіяти ззовні, то в системі відбуватимуться зміни, які послаблюють цю дію.

На стан хімічної рівноваги впливають наступні чинники: концентрація реагуючих речовин, температура, тиск (тільки для газових систем).

Вплив концентрації на стан рівноваги. Згідно з принципом Ле Шательє, додавання до системи однієї з вихідних речовин спричиняє зміщенню рівноваги у бік утворення продуктів реакції, тобто вправо ($V_{\text{пр.}} > V_{\text{зв.}}$). Додавання продуктів реакції зміщує рівновагу у бік утворення вихідних речовин, тобто вліво ($V_{\text{зв.}} > V_{\text{пр.}}$).

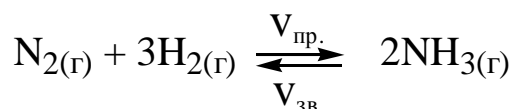
Вплив температури на стан рівноваги. Згідно з принципом Ле Шательє, під час нагрівання системи, що перебуває у стані рівноваги, остання зміщується у бік того з двох протилежно направлених процесів, який супроводжується поглинанням теплоти (у бік **ендотермічної реакції**). Охолодження сприяє зміщенню рівноваги у бік реакції, яка супроводжується виділенням теплоти (**екзотермічна реакція**).

$A + B \rightarrow C; +Q (-\Delta H)$ – екзотермічна реакція;

$A + B \rightarrow C; -Q (+\Delta H)$ – ендотермічна реакція

Вплив тиску на стан рівноваги. Тиск впливає на стан рівноваги тільки у газових системах, у разі якщо реакція перебігає із зміною об'ємів реагуючих речовин у газоподібному стані. Згідно з принципом Ле Шательє, підвищення тиску зумовлює зміщення хімічної рівноваги у напрямку процесу, який супроводжується зменшенням об'єму (зменшенням кількості молекул газів), а зниження тиску – викликає зміщення рівноваги у протилежний бік.

Наприклад, для реакції



у разі підвищення тиску рівновага зміщується у бік зменшення кількості молекул газів, тобто в бік прямої реакції.

Приклад 1. Реакція перебігає за рівнянням $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. Константа швидкості цієї реакції при 500°C дорівнює 0,18. Початкові концентрації реагуючих речовин були: $[\text{NO}]_0 = 0,12$ моль/л і $[\text{O}_2]_0 = 0,27$ моль/л. Обчисліть початкову швидкість реакції і швидкість її, коли прореагувало 40% NO.

Розв'язання. Згідно з основним законом хімічної кінетики початкова швидкість прямої реакції дорівнює

$$V_0 = k[\text{NO}]_0^2 \cdot [\text{O}_2]_0 = 0,18 \cdot 0,12^2 \cdot 0,27 = 7 \cdot 10^{-4} \text{ моль(л} \cdot \text{с)}^{-1},$$

де k - константа швидкості реакції.

На момент, коли прореагувало 40% NO, зменшення концентрації NO складає $0,12 \cdot 0,4 = 0,048$ моль/л, а концентрації O_2 , відповідно до стехіометрії, – 0,024 моль/л. Отже, поточні концентрації реагентів дорівнюють:

$$[\text{NO}] = [\text{NO}]_0 - 0,048 = 0,12 - 0,048 = 0,072 \text{ моль/л};$$

$$[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_0 - 0,024 = 0,27 - 0,024 = 0,246 \text{ моль/л}.$$

Тоді поточна швидкість реакції

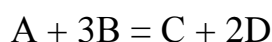
$$V = k[\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = 0,18 \cdot 0,072^2 \cdot 0,246 = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль(л} \cdot \text{с)}^{-1}.$$

Приклад 2. Швидкість гомогенної реакції при температурі 10°C дорівнює $2,36 \cdot 10^{-2}$ моль(л · с)⁻¹. Визначте швидкість цієї реакції при температурі 60°C , якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2,3.

Розв'язання. Відповідно до емпіричного правила Вант-Гоффа швидкість реакції при температурі 60°C складає

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{(t_2 - t_1)/10} = 2,36 \cdot 10^{-2} \cdot 2,3^{(60 - 10)/10} = 1,52 \text{ моль(л} \cdot \text{с)}^{-1}.$$

Приклад 3. Гомогенна реакція перебігає за рівнянням



Рівноважні концентрації реагентів: $[A] = 0,31$ моль/л; $[B] = 0,16$ моль/л; $[C] = 0,22$ моль/л.. Константа рівноваги дорівнює 33,51. Визначте рівноважну концентрацію реагенту D, а також початкові концентрації реагентів А й В.

Розв'язання. За законом діючих мас Гульдберга-Вааге константа хімічної рівноваги цієї реакції

$$K_p = \frac{[C] \cdot [D]^2}{[A] \cdot [B]^3}$$

Звідси рівноважна концентрація реагенту D дорівнює

$$[D] = \sqrt{\frac{K_p [A] [B]^3}{[C]}} = \sqrt{\frac{33,51 \cdot 0,31 \cdot 0,16^3}{0,22}} = 0,44 \text{ моль/л.}$$

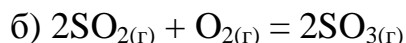
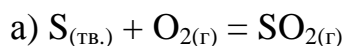
Відповідно до стехіометрії рівняння реакції зменшення концентрації реагенту А в ході реакції дорівнює 0,22 моль/л, а зменшення концентрації реагенту В – 0,66 моль/л. Отже, початкові концентрації цих реагентів:

$$[A]_0 = [A] + 0,22 = 0,31 + 0,22 = 0,53 \text{ моль/л,}$$

$$[B]_0 = [B] + 0,66 = 0,16 + 0,66 = 0,82 \text{ моль/л.}$$

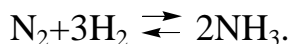
Виконати завдання

1) Як зміняться швидкості хімічних реакцій:



якщо об'єм кожної із систем зменшити в 2 рази; 4 рази; 3 рази?

2) Написати вираз для константи рівноваги наступної гомогенної системи:

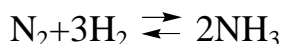


Як зміниться швидкість прямої реакції утворення аміаку, якщо:

а) збільшити концентрацію водню в 3 рази;

б) зменшити концентрацію азоту в 2 рази?

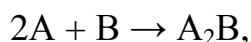
3) Рівняння реакції:



Концентрація речовин, що беруть участь у ній : $[N_2] = 0,80$ моль/л; $[H_2] = 1,5$ моль/л; $[NH_3] = 0,10$ моль /л. Обчислити концентрацію водню й аміаку, коли $[N_2] = 0,5$ моль/л.

4) Як і чому при зміні тиску зміщується рівновага системи $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ і не зміщується рівновага системи $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$? Написати вираз для констант рівноваги кожної з вищенаведених систем.

5) У скільки разів зміниться швидкість реакції?



якщо:

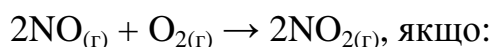
а) концентрацію речовини А збільшити в 2 рази;

б) концентрацію речовини А збільшити в 8 разів;

в) концентрацію речовини В збільшити в 4 рази;

г) концентрацію речовини А збільшити в 2 рази, а концентрацію речовини В зменшити в 2 рази?

6) Як зміниться швидкість реакції



а) збільшити тиск у системі в 3 рази;

б) зменшити об'єм системи в 3рази;

в) підвищити концентрацію NO в 3 рази?

7) Як зміниться швидкість прямої реакції

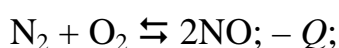
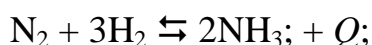
$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$, якщо концентрація CO = 0,3 моль/л збільшилася до 1,2 моль/л, а концентрація $Cl_2 = 0,2$ моль/л збільшилася до 0,6 моль/л?

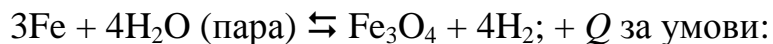
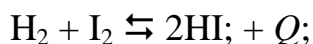
8) Пентахлорид фосфору (V) дисоціює при нагріванні за рівнянням



За певної температури з 2 моль PCl_5 , що перебувають у закритій посудині об'ємом 10л, піддається розкладанню 1,5моль. Обчислити константу рівноваги за цієї температури.

9) В який бік зміститься хімічна рівновага в реакціях:





а) підвищенні температури й тиску;

б) зниженні температури й тиску.

10) Знайти константу рівноваги реакції $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, якщо початкова концентрація N_2O_4 становила 0,08 моль/л, а до моменту настання рівноваги дисоціювало 50% N_2O_4 .

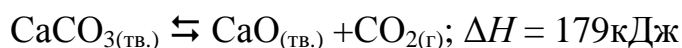
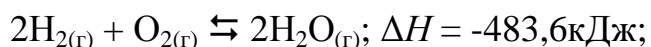
11) Система $\text{C}_{(\text{графіт})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})}$ перебуває в стані рівноваги, $\Delta H = 172,5$ кДж. Вказати:

а) як зміниться вміст CO у рівноважній суміші з підвищенням температури при незмінному тиску?

б) з ростом загального тиску при незмінній температурі?

в) чи зміниться константа рівноваги при підвищенні загального тиску при незмінній температурі? При збільшенні температури?

12) Як вплине на рівновагу наступних реакцій:



а) підвищення тиску;

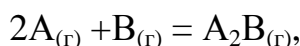
б) підвищення температури?

13) Реакція між речовинами А і В виражається рівнянням



Початкові концентрації становлять: $[\text{A}]_0 = 0,03$ моль/л, $[\text{B}]_0 = 0,05$ моль/л. Константа швидкості реакції дорівнює 0,4. Знайти початкову швидкість реакції й швидкість реакції після певного часу, коли концентрація речовини А у системі зменшиться на 0,01 моль/л.

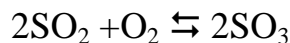
14) У скільки разів необхідно збільшити концентрацію речовини у системі



щоб при зменшенні концентрації речовини А в 4 рази швидкість прямої реакції не змінилася?

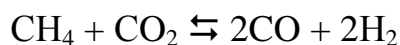
15) Рівняння реакції має вигляд: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. Концентрації вихідних речовин: $[\text{NO}] = 0,03$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,05$ моль/л. Як зміниться швидкість реакції, якщо збільшити концентрацію кисню до 0,10 моль/л концентрацію NO до 0,06 моль/л?

16) Написати вираз для константи рівноваги гомогенної системи



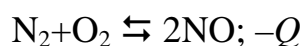
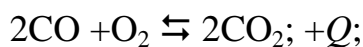
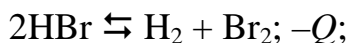
Як зміниться швидкість прямої реакції утворення SO_3 , якщо збільшити концентрацію SO_2 в 3 рази?

17) Написати вираз для константи рівноваги гомогенної системи



Як варто змінити температуру й тиск, щоб підвищити вихід водню? Пряма реакція утворення водню – ендотермічна.

18) Як вплине підвищення тиску при незмінній температурі на рівновагу наступних систем



В який бік змістяться рівноваги при підвищенні температури? Написати вираз для швидкостей прямих реакцій систем.

19) Рівновага реакції $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ встановилася за наступних концентрацій реагуючих речовин: $[\text{SO}_2] = 0,1$ моль /л, $[\text{O}_2] = 0,05$ моль /л, $[\text{SO}_3] = 0,9$ моль/л. Розрахувати, як зміниться швидкість прямої й швидкість зворотної реакції, якщо зменшити об'єм, який займають гази вдвічі. Чи зміститься при цьому рівновага? Відповідь дати на підставі розрахунку.

20) У дві посудини однакової ємності введено: 1 моль газу А і 2 моль газу В - у першій, 2 моль газу А і 1 моль газу В - у другій. Температура в обох посудинах однакова. Чи з однаковою швидкістю буде протікати реакція між А і В у тій та іншій посудині в наступних випадках:

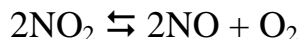
а) якщо вона описується рівнянням



б) якщо вона описується рівнянням

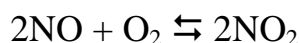
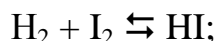


21) При нагріванні NO_2 у закритій посудині до певної температури рівновага реакції



встановилася за наступних концентрацій: $[\text{NO}_2] = 0,06$ моль/л, $[\text{NO}] = 0,24$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,12$ моль /л. Знайти константу рівноваги за цієї температури й вихідну концентрацію.

22) Розрахувати, як зміняться швидкості прямих і зворотних реакцій у зазначених нижче рівноважних системах при збільшенні тиску вдвічі:



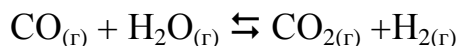
Виходячи з результатів розрахунку, вирішити, як відіб'ється на рівновазі цих систем зазначена вище зміна тиску.

23) Зазначити, якими змінами концентрацій реагуючих речовин можна зсунути вправо рівновагу реакції



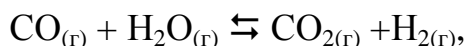
Яким тепловим ефектом супроводжується утворення CO у цій реакції, якщо підвищення температури зміщує рівновагу вправо?

24) Константа рівноваги гомогенної системи



за певної температури дорівнює 1. Обчислити рівноважні концентрації усіх реагуючих речовин, якщо вихідні концентрації: $[\text{CO}] = 0,10$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,40$ моль/л.

25) Розрахувати константу рівноваги гомогенної системи



якщо рівноважні концентрації реагуючих речовин $[\text{CO}] = 0,004$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,064$ моль/л; $[\text{CO}_2] = 0,016$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,016$ моль/л. Як впливає зміна тиску в системі на стан хімічної рівноваги?

Завдання 4

Хіміко-термодинамічні розрахунки

Засвоїти наступний матеріал: Внутрішня енергія й ентальпія, теплота і робота як найважливіші термодинамічні величини, що характеризують хімічні системи; екзотермічні та ендотермічні реакції, термохімічні рівняння, стандартні ентальпії утворення речовин, закон Гесса та його наслідок .

Напрямок самодовільного перебігу реакцій; ентропія як міра ймовірності стану системи, розрахунок зміни ентропії системи в результаті хімічної реакції, енергія Гіббса та її зв'язок з ентальпією та ентропією, зміна енергії Гіббса як критерій можливості самодовільного протікання хімічного процесу, зміна стандартних ентальпії, ентропії та енергії Гіббса, а також їхній розрахунок за довідковим даними.

Теоретична частина

Хімічна термодинаміка – це наука, що вивчає перехід енергії з однієї форми в іншу; енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні та фізичні процеси; можливість і напрямок перебігу того чи іншого процесу.

Стан системи і зміни, що відбуваються в ній, характеризують за допомогою так званих термодинамічних функцій (характеристик): внутрішньої енергії U , ентальпії H , ентропії S , енергії Гіббса G , тощо.

Для будь-якого процесу справедливий закон збереження енергії:

$$Q = \Delta U + A.$$

Це означає, що підведена до системи теплота Q у загальному випадку витрачається на зміну її внутрішньої енергії ΔU і на виконання роботи A .

Під внутрішньою енергією системи U слід розуміти загальний її запас, тобто енергію поступального й обертального руху молекул, енергію внутрішньомолекулярних коливань атомів і атомних груп, енергію руху електронів в атомах, внутрішньоядерну енергію, тобто усі види енергії, окрім кінетичної і потенціальної енергії системи в цілому. Під величиною A розуміють роботу, що

протидіє всім силам, які діють на систему (зовнішній тиск, електричне і магнітне поля, тощо).

Суму внутрішньої енергії і добутку об'єму речовини на зовнішній тиск називають **ентальпією** і позначають літерою H :

$$H = U + pV.$$

Наукове і практичне значення має зміна ентальпії $\Delta H = H_2 - H_1$.

Якщо при цьому виконується тільки робота розширення, і система перебуває за сталого тиску, то $A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$.

Звідси можна записати:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V,$$

$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$ (Q_p – теплота, яку поглинула система за умови сталості тиску).

Зміну ентальпії під час перебігу різних процесів визначають так само, як і зміну внутрішньої енергії, тільки визначення проводять за умови сталості тиску. Так, при нагріванні речовини

$$\Delta U = Q_v = nC_v\Delta T \text{ і } \Delta H = Q_p = nC_p\Delta T,$$

де n – кількість моль речовини;

C_v – мольна теплоємність речовини за умови сталості об'єму;

C_p – мольна теплоємність речовини за умови сталості тиску.

Зміна ентальпії у хімічних реакціях відповідає взятій з протилежним знаком величині теплового ефекту реакції, що відбувається за умов сталості температури і тиску.

Розділ хімічної термодинаміки, який розглядає дослідження теплових ефектів, називається **термохімією**.

В основі термохімічних розрахунків лежить **закон Гесса**:

Тепловий ефект реакції не залежить від проміжних стадій, а визначається тільки початковим і кінцевим станом системи.

У термохімії процеси записують за допомогою **термохімічних рівнянь**, що на відміну від хімічних рівнянь доповнені вказівками про агрегатні стани речовин і даними про тепловий ефект реакції ΔH . Якщо $\Delta H > 0$ ($Q < 0$), то теп-

лота поглинається і реакція – **ендотермічна**. Якщо $\Delta H < 0$ ($Q > 0$), то теплота виділяється і реакція – **екзотермічна**.

Тепловий ефект реакції, розрахований відносно одного моль сполуки за температури 298.15 K (25°C) і тиску 101325 Па (1 атм), називають стандартним тепловим ефектом ΔH_{298}^0 .

Стандартна теплота утворення $\Delta H_{f,298}^0$ (f – formation) хімічної сполуки – це зміна ентальпії (тепловий ефект) у процесі утворення 1 моль цієї сполуки за стандартних умов. Стандартні теплоти утворення відомі для багатьох речовин.

За допомогою стандартних теплот утворення можна визначити тепловий ефект реакції. За стандартних умов згідно з наслідком із закону Гесса: **тепловий ефект реакції** дорівнює різниці між алгебраїчною сумою теплот утворення продуктів реакції, помножених на стехіометричні коефіцієнти, та алгебраїчною сумою теплот утворення вихідних речовин, помножених на стехіометричні коефіцієнти:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_i n_i \Delta H_{f,298,i}^0 (\text{продукти}) - \sum_i n_i \Delta H_{f,298,i}^0 (\text{вихідні реч.}),$$

де n_i – стехіометричні коефіцієнти рівняння реакції.

Ентропія S – це термодинамічна функція, яка є кількісною мірою неупорядкованості даної системи. Чим більша ентропія, тим вище ступінь неупорядкованості. Зміну ентропії ΔS в хімічних процесах за стандартних умов обчислюють аналогічно обчисленню ΔH за законом Гесса:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_i n_i S_{298,i}^0 (\text{продукти}) - \sum_i n_i S_{298,i}^0 (\text{вихідні реч.}),$$

де S_{298}^0 – стандартні ентропії речовин за $T = 298.15\text{K}$ і $p = 101325\text{ Па}$.

З метою вирішення питання про можливість перебігу реакції визначають зміну енергії Гіббса. За умов $p = \text{const}$ і $T = \text{const}$ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Умовою можливості самодовільного перебігу реакції у прямому напрямку є $\Delta G_{p,T} < 0$.

Приклад. Визначити можливість самодовільного перебігу реакції

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ за стандартних умов. Записати термохімічне рівняння.

Реакція самодовільно перебігає в прямому напрямку, якщо $\Delta G_{p,T} < 0$.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. За стандартних умов $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$ ($T = 298\text{K}$).

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f,298}^0(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - [\Delta H_{f,298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_{f,298}^0(\text{SO}_3)].$$

Згідно з даними табл. 1 (Додаток) маємо:

$$\Delta H_{298}^0 = -3434 - (-1675 - 3 \cdot 395,2) = -753,3 \text{ кДж}.$$

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - [S_{298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3S_{298}^0(\text{SO}_3)] = 239,2 - (50,94 + 3 \cdot 256,23) = -580,43 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

$$\Delta H_{298}^0 = -753,3 \text{ кДж}; \Delta S_{298}^0 = -580,43 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} = -0,58 \frac{\text{кДж}}{\text{К}}.$$

$$\Delta G_{298}^0 = -753,3 - 298 \cdot (-0,58) = -580,46 \text{ кДж}.$$

$\Delta G_{298}^0 < 0$, тобто можливий самодовільний перебіг реакції у прямому напрямку.

Термохімічне рівняння цієї реакції має наступний вигляд:



Виконати завдання

Для наведених нижче реакцій обчислити зміни ентальпії, ентропії, а також енергії Гіббса (Необхідні дані дивіться у додатку). Чи можуть за стандартних умов при 298 К самодовільно перебігати реакції у прямому напрямку?

Номер варіанта	Рівняння реакції
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$
2	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{Cl}_2$
3	$\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$
4	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$
5	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$
6	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$
7	$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
8	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$
9	$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$

10	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$
11	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{r})}$
12	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
13	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_{2(\text{r})}$
14	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
15	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
16	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$
17	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
18	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
19	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{r})} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
20	$\text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{r})} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{r})}$
21	$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{r})} + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12(\text{r})}$
22	$1/2\text{S}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$
23	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$
24	$1/2\text{S}_{2(\text{r})} + 2\text{CO}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{CO}$
25	$2\text{CO} + \text{SO}_2 = 1/2\text{S}_{2(\text{r})} + 2\text{CO}_2$

Завдання 5

Розчини. Способи вираження складу розчину

Засвоїти наступний матеріал: Розчини, способи вираження їхнього складу. Концентрація розчинів : молярна, моляльна, молярна концентрація еквіваленту, масова частка розчиненої речовини (%), мольна частка розчиненої речовини.

Теоретична частина

Концентрація – це найважливіша характеристика будь-якого розчину. Вона визначає вміст речовини в одиниці маси або об'єму розчину (іноді розчинника).

Позначення:

X – розчинена речовина;

$m(X)$ – маса речовини, г;

$m_{\text{розч.}}$ – маса розчину, г;

$m(Y)$ – маса розчинника, г;

$V_{\text{розч.}}$ – об'єм розчину, л;

$\rho_{\text{розч.}}$ – густина розчину, г/см³;

$n(X)$ – кількість речовини, моль;

$f_{\text{екв}}(X)$ – фактор еквівалентності речовини;

$n(f_{\text{екв}}(X)X)$ – кількість речовини еквівалента, моль;

$M(X)$ – молярна маса речовини, г/моль;

$M(f_{\text{екв}}(X)X)$ – молярна маса еквівалента речовини, г/моль;

ІЮПАК рекомендує використовувати кілька способів вираження кількісного складу розчинів, які ґрунтуються на сталості маси розчину, розчиненої речовини, розчинника чи об'єму розчину.

Способи вираження кількісного складу розчинів

1. Масова частка речовини в розчині – $\omega(X)$ – це відношення маси розчиненої речовини $m(X)$, що міститься в розчині до загальної маси цього розчину $m_{\text{розч.}}$.

Форма запису:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{розч.}}} \text{ або } \omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{розч.}}} \cdot 100\%$$

Одиниця вимірювання відносна. Допускається виражати масову частку речовини у частках одиниці або відсотках. $\omega(X)$ в %, називається також відсотковою концентрацією й дорівнює масі речовини в 100 г розчину.

Наприклад, масова частка речовини H_2SO_4 у розчині сульфатної кислоти дорівнює 20 %. Це означає, що у розчині сульфатної кислоти масою 100 г міститься речовина H_2SO_4 масою 20 г.

2. Молярна або мольна частка розчиненої речовини X у розчині — це відношення кількості речовини X (в молях), що міститься у цьому розчині, до загальної кількості речовин у розчині (в молях).

Форма запису:

$$\chi(X) = \frac{n(X)}{n(X) + n(Y)} = \frac{m(X)/M(X)}{m(X)/M(X) + m(Y)/M(Y)},$$

де $\chi(X)$ - молярна або мольна частка розчиненої речовини X ;

$n(X)$ – кількість молів розчиненої речовини X;

$n(Y)$ – кількість молів розчинника Y.

Одиниця вимірювання відносна.

Допускається виражати молярну або мольну частку в таких же одиницях, як і масову частку розчиненої речовини у розчині.

3. Молярна концентрація речовини X у розчині — це відношення кількості речовини $n(X)$, що міститься у розчині, до об'єму ($V_{\text{розч.}}$) цього розчину.

Молярна концентрація речовини показує скільки моль розчиненої речовини міститься в 1 дм³ розчину.

В СІ основною одиницею молярної концентрації є моль/м³, а для практичного користування — моль/дм³ або моль/л.

Форма запису:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{розч.}}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{розч.}}}$$

Наприклад, молярна концентрація речовини натрій хлориду (NaCl) у розчині записується наступним чином:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V_{\text{розч.}}} = \frac{m(\text{NaCl})}{M(X) \cdot V_{\text{розч.}}}, \text{ моль/дм}^3.$$

Розчин з молярною концентрацією розчиненої речовини, яка дорівнює 1 моль/дм³, називається одномолярним розчином і позначається 1 М розчин;
0,1 моль/дм³ називається децимолярним розчином (0,1 М розчин);
0,01 моль/дм³, називається сантимольярним (0,01 М розчин);
0,001 моль/дм³ називається мілімолярним (0,001 М розчин).

Для розчинів і газів дозволяється також позначення молярної концентрації речовини за допомогою квадратних дужок, в яких записується формула відповідної речовини.

Наприклад, $[\text{O}_2] = 0,01 \text{ моль/дм}^3$.

Термін "молярна концентрація" повністю охоплює термін "молярність". Тому термін "молярність розчину" не рекомендується використовувати. Наприклад, не можна говорити "молярність розчину сульфатної кислоти (H_2SO_4) 1М".

Не допускається скорочення М для позначення одиниць вимірювання молярної концентрації. Не слід писати $C(\text{HCl}) = 0,1\text{М}$.

4. Молярна концентрація еквівалента у розчині або нормальна концентрація (застаріла назва «еквівалентна» концентрація) — це відношення кількості моль еквівалентів ($n(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X})$) у розчині до об'єму цього розчину ($V_{\text{розч.}}$). Форма запису:

$$c(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X}) = \frac{n(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X})}{V_{\text{розч.}}} = \frac{m(\text{X})}{M(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X}) \cdot V_{\text{розч.}}}$$

Одиниця вимірювання молярної концентрації еквівалента є моль/м³, а для практичного користування — моль/дм³ або моль/л.

Наприклад, для сульфатної кислоти молярна концентрація еквівалента записується так:

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V_{\text{розч.}}}$$

За рекомендаціями ІЮПАК, якщо 1 моль речовини еквівалента $f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X}$ розчинено в 1дм³ розчину, то саме цей розчин можна назвати нормальним розчином.

Розчин з $c(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X}) = 1\text{моль/дм}^3$ називається однонормальним розчином речовини X, тобто розчин, що містить 1 моль речовини еквівалента в 1дм³, з $c(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X}) = 0,1\text{моль/дм}^3$ - децинормальним розчином, з $c(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X}) = 0,01\text{моль/дм}^3$ — санинормальним розчином, з $c(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X}) = 0,001\text{моль/дм}^3$ — мілінормальним розчином речовини X.

Замість позначення одиниці вимірювання кількості речовини еквівалента моль/дм³ допускається скорочення н. або N.

Не допускається скорочення *n.* або *N* для позначення одиниць вимірювання молярної концентрації еквівалента. Не слід писати $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0,1\text{n.}$ Використання термінів "грам-еквівалент" і "грам - еквівалент/літр" також не допускається!

Використання термінів "нормальний" розчин і "нормальна" концентрація має сенс лише тоді, коли фактор еквівалентності менший за одиницю. У тих випадках, коли фактор еквівалентності дорівнює одиниці, використовувати термінів "нормальний" розчин і "нормальна" концентрація не рекомендується. Тоді слід користуватися виключно терміном "молярний" розчин і молярна концентрація. Наприклад, для 2М розчину NaOH ($f_{\text{екв}} = 1$) не слід використовувати вираз 2н. NaOH.

Термін "нормальність" не рекомендується використовувати.

Використання розчинів з нормальною концентрацією на практиці чи поняття "нормальний" розчин в розрахунках обов'язково вимагає знань рівнянь відповідних реакцій.

Між молярною концентрацією речовини X у розчині і нормальною концентрацією речовини X у розчині є зв'язок.

$$c(f_{\text{екв}}(\text{X})\text{X}) = \frac{c(\text{X})}{f_{\text{екв}}(\text{X})}$$

Наприклад: 1М розчин H_2SO_4 відповідає 2н. розчину H_2SO_4 ($f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$); 0,06М розчин H_2SO_4 відповідає 0,12н. розчину H_2SO_4 ($f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$); 0,1н. розчин KMnO_4 ($f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}$) відповідає 0,02М розчину KMnO_4 .

5. Моляльність розчиненої речовини в розчині (застаріла назва "моляльна концентрація" розчиненої речовини) – це відношення кількості речовини $n(\text{X})$ (в молях), що міститься у розчині, до маси m розчинника Y (в кг) цього розчину. Форма запису:

$$b(X/Y) = \frac{n(X)}{m(Y)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(Y)}$$

Одиниця вимірювання моль/кг.

Наприклад, моляльність HCl у водному розчині записується так:

$$b(\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{HCl})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})}, \text{ моль/кг.}$$

6. Титр розчину – це маса речовини X, яка міститься в одному см^3 розчину.

Форма запису:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{\text{розч.}}}$$

Одиниці вимірювання: кг/см^3 , для практичного користування г/см^3 , г/мл (остання – несистемна).

Приклад 1. В 320 г води міститься 40 г кальцій хлориду, густина розчину дорівнює $1,08 \text{ г/см}^3$. Визначте масову частку, молярну концентрацію і молярну концентрацію еквівалента, моляльність і молярну частку розчиненої речовини.

Розв'язання: 1. Розрахуємо масову частку кальцій хлориду в розчині:

$$\omega(\text{CaCl}_2) \% = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{m(\text{CaCl}_2) + m(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\% = \frac{40}{40 + 320} \cdot 100\% = 11,1\%,$$

2. Розрахуємо молярну концентрацію кальцій хлориду в розчині ($c(\text{CaCl}_2)$).

Спочатку розрахуємо об'єм розчину наступним чином:

$$V_{\text{розч.}} = \frac{m_{\text{розч.}}}{\rho_{\text{розч.}}} = \frac{40 + 320}{1,08} = 333,3 \text{ мл} = 0,3333 \text{ л.}$$

Тоді молярна концентрація хлориду кальцію буде

$$c(\text{CaCl}_2) = \frac{n(\text{CaCl}_2)}{V_{\text{розч.}}} = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M(\text{CaCl}_2) V_{\text{розч.}}} = \frac{40}{111 \cdot 0,3333} = 1,08 \text{ моль/л.}$$

Скорочено молярна концентрація може записуватися (наприклад, для даної задачі) у вигляді 1,08М.

3. Розрахуємо молярну концентрацію еквівалента або нормальну концентрацію кальцій хлориду в розчині:

$$c\left(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\right) = \frac{n\left(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\right)}{V_{\text{розч.}}} = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M\left(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\right) \cdot V_{\text{розч.}}} = \frac{40}{111 \cdot 0,5 \cdot 0,3333} = 2,16 \text{ моль/л}$$

Скорочено молярна концентрація еквівалента може записуватися (наприклад, для цієї задачі) у вигляді 2,16н. або 2,16N.

Молярну концентрацію еквівалента можна розрахувати в інший спосіб, а саме, використовуючи зв'язок між молярною та нормальною концентраціями

$$c\left(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\right) = \frac{c(\text{CaCl}_2)}{f_{\text{екв}}(\text{CaCl}_2)} = \frac{1,08}{\frac{1}{2}} = 2,16 \text{ моль/л}$$

4. Розрахуємо моляльність кальцій хлориду в розчині.

$$b\left(\frac{\text{CaCl}_2}{\text{H}_2\text{O}}\right) = \frac{n(\text{CaCl}_2)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M(\text{CaCl}_2) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{40}{111 \cdot 0,32} = 1,13 \text{ моль/кг}$$

5. Розрахуємо мольну або молярну частку хлориду кальцію в розчині.

$$\chi(\text{CaCl}_2) = \frac{n(\text{CaCl}_2)}{n(\text{CaCl}_2) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{CaCl}_2)/M(\text{CaCl}_2)}{m(\text{CaCl}_2)/M(\text{CaCl}_2) + m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{40/111}{40/111 + 320/18} = 0,02.$$

Виконати завдання

За даними, наведеним нижче ($V_{\text{розч.}}$ – об'єм розчину, $m(X)$ – маса розчиненої речовини, ρ – густина розчину, t – температура розчину, α – ступінь електролітичної дисоціації), розрахувати концентрації розчинів зазначених речовин (молярну і моляльну концентрації, молярну концентрацію еквіваленту, мольну і масову частки розчиненої речовини у відсотках).

Номер варіанта	Формула розчиненої речовини	V, л	m, г	ρ , г/см ³	α	t, °C
1	CuSO ₄	1	319	1,200	0,90	0
2	NaCl	2	58,44	1,010	0,90	20
3	MgCl ₂	3	285,66	1,020	0,90	0
4	ZnSO ₄	4	159,55	1,010	0,90	25
5	CuCl ₂	5	672,26	1,06	0,90	0

6	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	6	399,69	1,016	0,90	21
7	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	7	1325,59	1,120	0,90	20
8	AgNO_3	8	141,89	1,080	0,90	25
9	H_2SO_4	9	88,20	1,001	0,90	20
10	HCl	10	365,00	1,010	0,90	15
11	HNO_3	9	56,70	1,010	0,90	20
12	BaCl_2	8	166,60	1,030	0,85	0
13	NiSO_4	7	108,30	1,030	0,95	25
14	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	6	198,70	1,050	0,90	20
15	KCl	5	372,77	1,020	0,95	20
16	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	4	124,96	1,100	0,80	20
17	KI	3	498,02	1,025	0,90	25
18	KMnO_4	2	31,61	1,008	0,85	20
19	NH_4NO_3	1	70,00	1,010	0,90	0
20	K_2CrO_4	3	58,26	1,003	0,95	15
21	Na_2SO_3	4	50,41	1,001	0,90	20
22	NH_4Cl	2	10,69	1,002	0,90	25
23	K_2CO_3	5	69,075	1,001	0,95	0
24	AlCl_3	6	638,154	1,025	0,85	20
25	ZnCl_2	7	95,390	1,002	0,90	0
26	NaOH	8	32,000	1,001	0,90	25

Завдання 6

Розчини електролітів. Гідроліз солей

Засвоїти наступний матеріал: Електроліти; електролітична дисоціація; поняття про ізотонічний коефіцієнт; процес дисоціації кислот, основ і солей, дисоціація кислих і основних солей; ступінь дисоціації. Залежність ступеня дисоціації від природи речовин, їхньої концентрації, температури; сильні й слабкі електроліти; дисоціація слабких електролітів; ступінчата дисоціація; константа

дисоціації; закон розведення Оствальда; стан сильних електролітів у розчині, їхній уявний ступінь дисоціації; поняття про активну концентрацію й коефіцієнт активності. Зсув рівноваги в розчинах слабких електролітів при додаванні сильного електроліту з однойменним іоном. Обмінні реакції в розчинах електролітів. Колігативні властивості розчинів. Дисоціація води. Іонний добуток води. Водневий показник(pH). Значення pH у нейтральних, кислих і лужних розчинах. Гідроліз солей різного складу; ступінь гідролізу; константа гідролізу; залежність константи гідролізу солі від сили кислоти й основи, які утворюють сіль; розрахунок константи гідролізу.

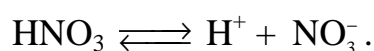
Теоретична частина

Електролітами називають речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм. Провідниками електричного струму в розчинах є позитивно заряджені (катіони) і негативно заряджені (аніони) частинки – іони. Вони утворюються внаслідок дисоціації молекул відповідного електроліту.

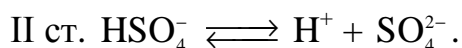
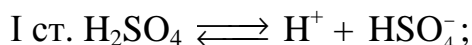
Електролітична дисоціація – процес розпаду молекул електроліту на іони під впливом полярних молекул розчинника.

Електроліти різною мірою дисоціюють на іони. Кількісно повноту перебігу процесу дисоціації характеризують **ступенем дисоціації α** , який дорівнює відношенню кількості молекул електроліту, що розпалися на іони у розчині, до загальної кількості молекул. Величина ступеня дисоціації залежить від природи розчиненої речовини і природи розчинника, від температури та концентрації розчину. $0 \leq \alpha \leq 1$ або $0\% \leq \alpha \leq 100\%$. За величиною ступеня дисоціації у розчинах з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л електроліти поділяють на сильні ($\alpha > 30\%$) і слабкі ($\alpha < 3\%$). До сильних електролітів належать майже всі розчинні солі, луги, деякі кислоти (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4 тощо).

Згідно з теорією електролітичної дисоціації, **кислоти** – це електроліти, які у процесі дисоціації у водному розчині **як катіон** утворюють тільки іони Гідрогену. Наприклад:

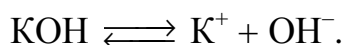


Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто:

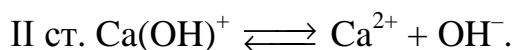
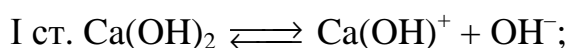


За першим ступенем дисоціація відбувається більш повно.

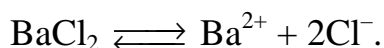
Основи – це електроліти, які у процесі дисоціації у водному розчині **як аніон** утворюють тільки гідроксид-іони OH^- . Наприклад:



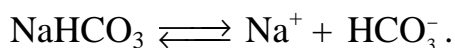
Багатоосновні основи дисоціюють ступінчасто:



Середні солі дисоціюють з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку:

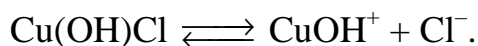


При дисоціації **кислих солей** утворюється катіон металу та аніон кислого кислотного залишку:



Подальша дисоціація іону HCO_3^- ($\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$) відбувається надзвичайно мало. Тому при написанні іонних рівнянь ми цей процес не фіксуємо.

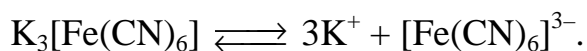
Основні солі при дисоціації утворюють гідроксокатіон металу та аніон кислотного залишку:



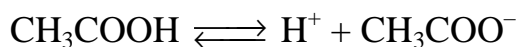
Подвійні солі при дисоціації утворюють прості іони:



Комплексні солі дисоціюють з утворенням простого і складного (комплексного) іону:



Процес дисоціації є зворотним. Тому для нього, як і для будь-якого зворотного процесу, можна записати константу рівноваги, яка в цьому випадку називається константою дисоціації K_d . Наприклад:



$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Величина K_d залежить тільки від природи речовин і температури.

Для **слабких електролітів** зв'язок між молярною концентрацією (c), ступенем дисоціації (α) і константою дисоціації (K_d) має вигляд:

$$K_d = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha},$$

де c – загальна концентрація електроліту, моль/л;

α – ступінь дисоціації.

Це рівняння є математичним виразом закону розбавлення Оствальда.

Для більшості слабких електролітів $\alpha \ll 1$, тому рівняння можна спростити:

$$K_d \approx c \cdot \alpha^2, \text{ звідки } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}.$$

Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабого електроліту від концентрації (із збільшенням концентрації розчину ступінь дисоціації електроліту зменшується). Підвищення температури приводить до збільшення ступеня дисоціації.

Для розчинів сильних електролітів рівняння Оствальда застосовувати не можна, а для характеристики властивостей цих розчинів користуються поняттям **активності** a (замість концентрації).

$$a = f c,$$

де a – активність іона;

c – фактична концентрація;

f – коефіцієнт активності (вносить поправку на взаємодію певного іона з навколишнім середовищем).

Для дуже розбавлених розчинів $f \approx 1$ і $a = c$.

Коефіцієнт активності можна розрахувати за рівнянням

$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{I},$$

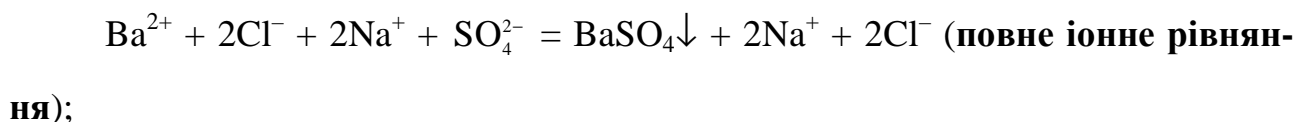
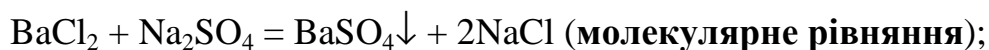
де z – заряд іона;

I – іонна сила розчину, яка визначається як половина суми добутків квадратів зарядів іонів на їхню концентрацію

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2.$$

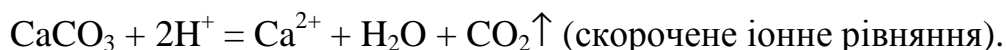
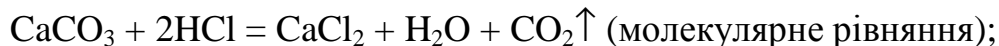
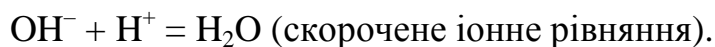
Хімічні реакції, що відбуваються між розчинами електролітів, можна зображувати у вигляді молекулярних та іонних рівнянь.

Наприклад:



При складанні іонного рівняння в молекулярному стані залишають осад, слабкий електроліт і летку сполуку.

Наприклад:



Колігативні властивості розчинів – це властивості, які залежать від кількості частинок розчиненої речовини у розчині та не залежать від хімічної природи розчиненої речовини.

Кріоскопія – це явище зниження температури кристалізації розчину порівняно з температурою кристалізації чистого розчинника.

Згідно з наслідком із закону Рауля, зниження температури кристалізації розчину пропорційне моляльній концентрації розчиненої речовини у розчині:

$$\Delta t_{\text{кр.}} = t_0 - t = i \cdot K \cdot b(X) = i \cdot K \cdot \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$$

де t_0 - температура кристалізації чистого розчинника, $^{\circ}\text{C}$;

t - температура кристалізації розчину, $^{\circ}\text{C}$;

K - кріоскопічна константа (для води $1,86^{\circ}\text{C}/\text{моль}$);

$b(X)$ - моляльна концентрація розчиненої речовини, моль/кг (розчинника);

$m(X)$ - маса розчиненої речовини, г;

$m(Y)$ - маса розчинника, г;

$M(X)$ - молярна маса розчиненої речовини, г/моль;

i - **ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа**.

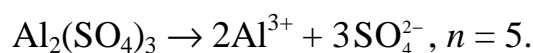
Ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа можна виразити наступним рівнянням:

$$i = 1 + \alpha(n - 1),$$

де α - ступінь дисоціації;

n - кількість іонів, на які дисоціює одна молекула електроліту.

Наприклад:



Ебуліоскопія – це явище підвищення температури кипіння розчину порівняно з температурою кипіння чистого розчинника.

Згідно з наслідком із закону Рауля підвищення температури кипіння розчину пропорційне моляльній концентрації розчиненої речовини у розчині:

$$\Delta t_{\text{кип.}} = t - t_0 = i \cdot E \cdot b(X) = i \cdot E \cdot \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$$

де t_0 – температура кипіння чистого розчинника, $^{\circ}\text{C}$;

t – температура кипіння розчину, $^{\circ}\text{C}$;

E – ебуліоскопічна константа (для води $0,52^{\circ}\text{C}/\text{моль}$);

$b(X)$ - моляльна концентрація розчиненої речовини, моль/кг (розчинника);

$m(X)$ - маса розчиненої речовини, г;

$m(Y)$ – маса розчинника, г;

$M(X)$ – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;

i – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа.

Осмос – це одностороння дифузія молекул розчинника у розчин крізь напівпроникну мембрану, або дифузія розчинника із розчину з меншою концентрацією у розчин з більшою концентрацією.

Тиск, який слід прикласти до розчину, щоб осмос припинився, називається **осмотичним тиском**.

Вант-Гофф встановив, що осмотичний тиск не залежить від природи компонентів, що містяться у розчині, і збільшується пропорційно концентрації розчиненої речовини $c(X)$ і абсолютній температурі T . Коефіцієнт пропорційності R – це універсальна газова стала, отже,

$$P_{\text{осм}} = i \cdot c(X) \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{розч.}}} RT,$$

де $P_{\text{осм}}$ – осмотичний тиск розчину, кПа;

$c(X)$ – молярна концентрація розчиненої речовини, моль/л;

R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж /моль·К;

T – абсолютна температура, К;

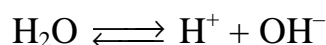
$m(X)$ – маса розчиненої речовини, г ;

$M(X)$ – молярна маса розчиненої речовини, г/ моль;

$V_{\text{розч.}}$ – об'єм розчину, л.

Дисоціація води. Водневий показник

Вода – дуже слабкий електроліт, який частково дисоціює згідно з рівнянням:



$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

$[\text{H}_2\text{O}]$ залишається сталою величиною.

Тому $K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = 10^{-14}$.

$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ – іонний добуток води.

У чистій воді $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л – нейтральне середовище.

Якщо $[H^+] > [OH^-]$ (наприклад, $[H^+] = 10^{-6}, 10^{-4}$ моль/л) – кисле середовище.

Якщо $[H^+] < [OH^-]$ (наприклад, $[H^+] = 10^{-8}, 10^{-10}$ моль/л) – лужне середовище.

Зручніше оперувати не концентраціями іонів (дуже малі дробові числа), а логарифмами цих величин.

pH – водневий показник, $pH = -\lg[H^+]$.

pOH = $-\lg[OH^-]$.

Якщо $[H^+] = 10^{-7}$, то $pH = -\lg 10^{-7} = 7$.

Тому в нейтральному водному розчині $pH = 7$, в кислому – $pH < 7$, в лужному – $pH > 7$.

$pH + pOH = 14$.

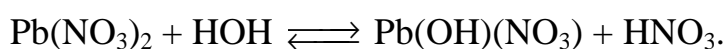
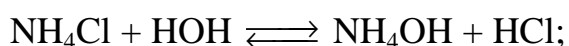
Гідроліз солей

Слово "гідроліз" буквально означає "розкладання водою". Гідролізом називається усяка взаємодія речовини з водою обмінного характеру, під час якої складові частини речовини з'єднуються зі складовими частинами води. Гідролізуються можуть хімічні сполуки різних класів: солі, вуглеводи, білки, етери, естери, жири, тощо.

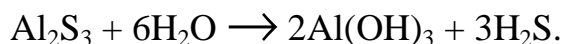
Гідроліз солі є результатом взаємодії іонів солі з молекулами води, що утворюють їх гідратні оболонки.

Реакція обміну між іонами розчиненої солі та іонами води, внаслідок якої утворюється слабкий електроліт, називається **гідролізом солі**.

Більшість реакцій гідролізу – зворотні:



Якщо основа чи кислота, що утворюють сіль, є не тільки слабкими електролітами, але й малорозчинними або нестійкими і розкладаються з утворенням летких продуктів, то в цьому випадку гідроліз солі перебігає незворотно:



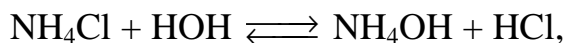
Здатність солей гідролізуватися залежить від властивостей іонів, що утворюють сіль, і від зовнішніх факторів (температури, концентрації розчину).

Відсутність гідролізу в розчинах солей

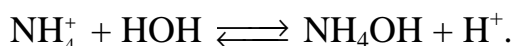
Солі, утворені сильними кислотами і сильними основами (NaCl , KNO_3 , BaCl_2 , K_2SO_4 , NaClO_4 тощо) не піддаються гідролізу. При розчиненні у воді вони розпадаються на катіони сильних основ і аніони сильних кислот, які не здатні при взаємодії з водою утворити молекули слабких електролітів. Водні розчини таких солей мають нейтральну реакцію середовища ($\text{pH} = 7$).

Гідроліз за катіоном

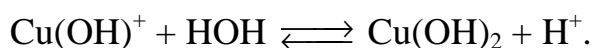
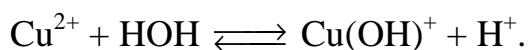
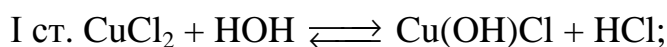
Солі, утворені слабкими основами і сильними кислотами, гідролізуються за катіоном:



або в іонному вигляді:



Гідроліз солей, до складу яких входять багатовалентні катіони, перебігає ступінчасто через стадії утворення основних солей:



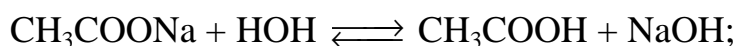
У таких випадках гідроліз майже повністю припиняється на перших стадіях (накопичення іонів H^+ зміщує рівновагу в бік вихідних речовин).

Більш повному гідролізу сприяє розбавлення розчину і підвищення температури. (У такому випадку можна враховувати гідроліз і за другим ступенем).

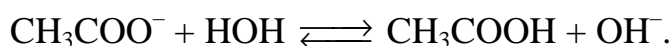
Водні розчини солей, утворених слабкими основами і сильними кислотами мають кислу реакцію середовища ($\text{pH} < 7$).

Гідроліз за аніоном

Солі, утворені слабкими кислотами і сильними основами, гідролізуються за аніоном:

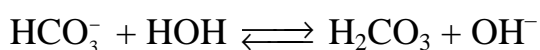
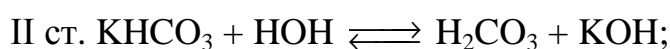
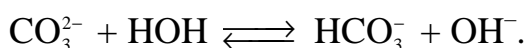
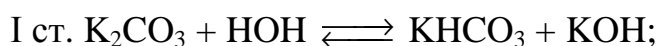


або в іонному вигляді:



Отже, іони CH_3COO^- як іони слабкої кислоти взаємодіють з водою, відтягують від неї Гідроген і утворюють слабкий електроліт (ацетатну кислоту).

Гідроліз солей, до складу яких входять багатовалентні аніони, перебігає ступінчасто:

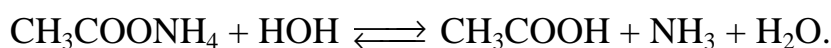


За другим ступенем гідроліз відбувається значно меншою мірою.

Водні розчини солей, утворених слабкими кислотами і сильними основами, мають лужну реакцію середовища ($\text{pH} > 7$).

Гідроліз за катіоном і аніоном

Солі, утворені слабкими основами і слабкими кислотами, гідролізуються і за катіоном, і за аніоном. Гідроліз може відбуватися значною мірою:



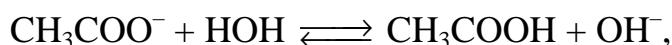
Реакція розчинів таких солей залежить від відносної сили кислоти і основи, які утворилися (від їх констант дисоціації). Розчин ацетату амонію має нейтральну реакцію середовища, оскільки $K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH})$

Якщо $K_{\text{д}}(\text{основи}) > K_{\text{д}}(\text{кислоти})$, то $\text{pH} > 7$, у випадку $K_{\text{д}}(\text{основи}) < K_{\text{д}}(\text{кислоти})$ – $\text{pH} < 7$.

Кількісно гідроліз оцінюють за ступенем і константою гідролізу.

Ступінь гідролізу показує частку гідролізованих молекул і визначається відношенням числа молів солі, що піддалися гідролізу, до загального числа молів солі. Ступінь гідролізу залежить від природи солі, її концентрації і температури розчину. Із розбавленням і підвищенням температури розчину ступінь гідролізу солі зростає. Повніше характеризує гідроліз константа гідролізу (K_r), яка є константою рівноваги відносно реакції гідролізу.

Наприклад, для CH_3COONa , гідроліз якого відбувається за рівнянням:



згідно із законом дії мас, можна записати константу гідролізу K_r у такому вигляді:

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}; \quad K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_d(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

$$\text{Для } \text{NH}_4\text{Cl} \quad K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_d(\text{NH}_4\text{OH})}.$$

$$\text{Для } \text{CH}_3\text{COONH}_4 \quad K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot K_d(\text{NH}_4\text{OH})}.$$

За принципом ле Шател'є в разі додавання кислоти рівновага реакції гідролізу зміститься у напрямку вихідних речовин, а в разі додавання води (розбавлення розчину) – у напрямку продуктів реакції.

Приклад 1. Обчисліть концентрацію іонів водню і значення рН в 0,3М розчині нітритної кислоти, якщо за температури 25⁰ С константа дисоціації її дорівнює $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Розв'язання. Електролітична дисоціація нітритної кислоти перебігає за рівнянням $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$. Ступінь дисоціації нітритної кислоти, як слабого електроліту, розраховуємо за рівнянням

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c(\text{HNO}_2)}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-4}}{0,3}} = 3,65 \cdot 10^{-2}.$$

Концентрація іонів водню в розчині слабкої нітритної кислоти

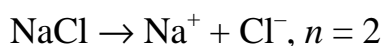
$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c(\text{HNO}_2) = 3,65 \cdot 10^{-2} \cdot 0,3 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Значення водневого показника

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 1,1 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 1,1 = 1,96.$$

Приклад 2. За якої температури буде кристалізуватися 5%-вий розчин хлориду натрію? ($\alpha = 1$).

Розв'язання. $\Delta t_{\text{кр.}} = t_0 - t = i \cdot K \cdot b(\text{X}) = i \cdot K \cdot \frac{m(\text{X}) \cdot 1000}{M(\text{X}) \cdot m(\text{Y})};$



$$i = 1 + 1(2 - 1) = 2.$$

Якщо прийняти масу розчину 100г, то $m(\text{NaCl}) = 5\text{г}$, $m(\text{H}_2\text{O}) = 100 - 5 = 95\text{ г}$. $M(\text{NaCl}) = 58\text{г/моль}$.

$$\Delta t_{\text{кр.}} = 2 \cdot 1,86 \frac{5 \cdot 1000}{58 \cdot 95} = 3,375^\circ\text{C}.$$

Вода кристалізується при 0°C , отже, температура кристалізації розчину буде $t = 0 - \Delta t_{\text{кр}} = 0 - 3,375 = -3,375^\circ\text{C}$.

Виконати завдання

1) Для наведених нижче речовин : а) скласти рівняння дисоціації; б) розрахувати ступінь дисоціації, рН розчину, ізотонічний коефіцієнт (для багатоосновних кислот розрахунок проводити за константою дисоціації I ступеня); в) для кислот розрахувати концентрацію іонів H^+ , для основ – іонів OH^- .

Номер вар.	Формула речовини	Назва речовини	Константа дисоціації	Концентрація, моль/л
1	HF	Фторидна	$7,2 \cdot 10^{-4}$	0,1
2	HF	Фторидна	$7,2 \cdot 10^{-4}$	0,001
3	HNO_2	Нітритна	$4 \cdot 10^{-4}$	0,001
4	HNO_2	Нітритна	$4 \cdot 10^{-4}$	0,01
5	HBO_2	Метаборатна	$7,5 \cdot 10^{-10}$	0,01
6	HBO_2	Метаборатна	$7,5 \cdot 10^{-10}$	0,1
7	HCN	Цианідна	$7,2 \cdot 10^{-10}$	0,01

8	HCN	Цианідна	$7,2 \cdot 10^{-10}$	0,001
9	C ₆ H ₄ ОНCOОН	Саліцілатна	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,001
10	C ₆ H ₄ ОНCOОН	Саліцілатна	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,01
11	H ₃ BO ₃	Боратна	$5,8 \cdot 10^{-10}$	0,01
12	H ₃ BO ₃	Боратна	$5,8 \cdot 10^{-10}$	0,1
13	H ₂ S	Сульфідна	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,001
14	H ₂ CO ₃	Карбонатна	$4,4 \cdot 10^{-7}$	0,001
15	H ₂ CO ₃	Карбонатна	$4,4 \cdot 10^{-7}$	0,01
16	H ₃ PO ₄	Ортофосфатна	$7,1 \cdot 10^{-3}$	0,01
17	H ₃ PO ₄	Ортофосфатна	$7,1 \cdot 10^{-3}$	0,1
18	H ₂ C ₂ O ₄	Оксалатна	$5,4 \cdot 10^{-2}$	0,1
19	H ₂ C ₂ O ₄	Оксалатна	$5,4 \cdot 10^{-2}$	0,01
20	CH ₃ COОН	Ацетатна	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,1
21	CH ₃ COОН	Ацетатна	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,001
22	C ₂ H ₅ COОН	Пропіонатна	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,1
23	C ₆ H ₅ COОН	Бензоатна	$6,1 \cdot 10^{-5}$	0,1
24	C ₆ H ₅ COОН	Бензоатна	$6,1 \cdot 10^{-5}$	0,01
25	NH ₄ ОН	Гідроксид амонію	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,01

2) Для наведених нижче солей: а) скласти рівняння гідролізу; б) вказати значення рН (більше, менше або дорівнює 7) у розчині солі; в) розрахувати константу гідролізу солі, використовуючи значення констант дисоціації слабких електролітів з попереднього завдання.

Номер варіанта	Речовина	Номер варіанта	Речовина	Номер варіанта	Речовина
1	NaNO ₂	9	Na ₂ S	17	K ₂ CO ₃
2	NH ₄ F	10	Na ₂ C ₂ O ₄	18	CH ₃ COONa

3	NaBO ₂	11	KF	19	C ₆ H ₆ COOK
4	Na ₃ BO ₃	12	K ₃ PO ₄	20	NH ₄ NO ₃
5	Na ₂ CO ₃	13	LiF	21	C ₆ H ₄ OHCOOK
6	(NH ₄) ₂ CO ₃	14	C ₂ H ₅ COONa	22	NH ₄ Cl
7	K ₂ S	15	NaF	23	K ₂ C ₂ O ₄
8	Na ₃ PO ₄	16	NH ₄ I	24	KNO ₂
				25	KCN

3) Для наведених у таблиці завдання 5 (стор. 47) речовин розрахувати температури кипіння, замерзання і осмотичний тиск розчинів.

Завдання 7

Фізичні і хімічні властивості металів

Засвоїти наступний матеріал: Розташування металів у періодичній системі. Особливості будови кристалічних ґраток металів, металічний зв'язок. Загальні фізичні та хімічні властивості металів. Ряд електрохімічних потенціалів. Найважливіші способи добування металів з руд: пірометалургія, металотермія, гідрометалургія, електроліз. Методи збагачення руд. Сплави. Добування металів високої чистоти.

Переважає більшість елементів періодичної системи (83 із 117) - це метали. Проте в техніці як основні конструкційні матеріали використовують лише деякі з них, зокрема, залізо, алюміній, мідь, нікель, титан. Чимало металів, наприклад, марганець, хром, молібден, тантал, ніобій і ванадій вживають у сплавах з основними як легуючі добавки.

Сплави - це складні системи, що утворюються при кристалізації розплавів кількох хімічних елементів (як металів, так і неметалів) з метою суттєвого поліпшення властивостей металопродуктів, зокрема сталей. Достатньо поширеним є також використання багатьох металів як захисного покриття (золото, срібло, свинець, цинк, олово тощо).

Поширення в природі. У природі метали існують переважно у вигляді сполук: оксидів (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), сульфідів (ZnS , PbS), сульфатів (CaSO_4 , BaSO_4), хлоридів (KCl , NaCl), карбонатів (CaCO_3 , FeCO_3), фосфатів ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), нітратів (NaNO_3 , KNO_3) тощо. У вільному стані в земній корі трапляються лише ті метали, які в ряду стандартних електрохімічних потенціалів знаходяться праворуч від Гідрогену – мідь, ртуть, срібло, золото, платина.

Фізичні властивості. За звичайних температур усі метали (окрім ртуті й францію, що є рідинами) – це тверді речовини, які добре відбивають світло і тому непрозорі, мають специфічний металічний блиск. Найкраще відбивають світло індій та срібло, тому їх використовують для виготовлення дзеркал у прожекторах і рефлекторах. Майже всі метали (за винятком золота і міді) мають білий або сірий колір з різними відтінками. У порошкоподібному стані більшість металів набувають чорного або темно-сірого кольору. Усі метали добре проводять електричний струм і тепло. Найкращі провідники електричного струму й тепла – срібло й мідь.

Метали – переважно пластичні речовини. Пластичність – це здатність легко змінювати форму під дією зовнішніх сил і зберігати таку форму після припинення цієї дії. Найбільш пластичний метал – золото. З нього можна виготовляти дуже тонку фольгу й тягнути тонкі нитки. Характерні фізичні властивості металів пояснюються особливостями їх внутрішньої структури – наявністю "електронного газу" – вільних електронів.

Густина, температури плавлення, кипіння та твердість металів залежать від їх індивідуальних властивостей – маси атома, заряду ядра, міцності металічного зв'язку. За густиною метали поділяються на легкі, густина (ρ) яких не перевищує $5000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ (літій, натрій, магній, алюміній тощо) і важкі $\rho > 5000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ (цинк, залізо, мідь, ртуть тощо). За температурами плавлення розрізняють тугоплавкі ($T_{\text{пл.}} > 1300^\circ\text{C}$) та легкоплавкі ($T_{\text{пл.}} < 1300^\circ\text{C}$) метали.

Найнижчу температуру плавлення має ртуть ($-38,87^{\circ}\text{C}$), найвищу – вольфрам (3410°C). За твердістю метали поділяють на тверді й м'які. Найтвердішими є хром і вольфрам, найм'якішими – натрій, калій та індій.

За іншими ознаками розрізняють такі метали: чорні (залізо, марганець, хром), кольорові (усі інші), рідкісні (літій, рубідій, цезій, берилій, молібден, вольфрам, цирконій, гафній, ванадій, ніобій, тантал та ін.), рідкісноземельні (скандій, ітрій, лантан і лантаніди), лужні (літій, натрій, калій, рубідій, цезій, францій), лужноземельні (кальцій, стронцій, барій, радій), благородні (золото, срібло, платина, паладій, родій, іридій, рутеній та осмій), радіоактивні (технецій, прометій, полоній, францій, радій, актиній та актиніди) тощо.

Структура металів

Метали і сплави - це тверді *кристалічні* речовини, атоми або іони яких розташовані впорядковано (мають просторову когерентність). Для опису внутрішньої будови кристалів застосовують поняття *кристалічних ґраток*, що являють собою просторовий каркас, у вузлах якого розташовані частинки (атоми, іони, молекули). У вузлах кристалічних ґраток металів знаходяться позитивно заряджені іони. При утворенні таких кристалів атоми настільки зближаються, що відбувається перекривання хмар валентних електронів, внаслідок чого останні стають узагальненими і набувають можливість вільно переміщуватися по всьому об'єму кристала. В ідеальному випадку метали, як і всі кристалічні тіла, мають дальній порядок; їм притаманна глобальна структура, тобто розташування частинок є цілком прогнозованим на великих відстанях (аж до межі кристала).

Вузли у будь-яких кристалічних ґраток розташовуються у різних площинах, які називають *кристалографічними*. Найменший об'єм металу, який характеризує атомно-кристалічну будову в цілому, має назву *елементарної комірки*, що являє собою паралелепіпед, простим переміщенням якого вздовж трьох напрямків можна побудувати просторові кристалічні ґратки. Кількісними характеристиками елементарної комірки є розміри її ребер (так званий *період* або *стала ґраток* та *кути* між її гранями).

Якщо вузли кристалічних ґраток розташовані тільки у вершинах паралелепіпеда, то ґратки називають *простими*, а якщо, крім цього, вузли знаходяться і в центрі основ паралелепіпеда - *базоцентризованими*. Якщо вузол присутній у центрі комірки, ґратки називають *об'ємноцентризованими*, а у разі присутності вузлів у центрі кожної з бокових граней - *гранецентрованими*. Для металів найпоширеніші такі типи кристалічних ґраток як кубічна об'ємноцентризована (ОЦК), кубічна гранецентрована (ГЦК) та гексагональна щільноупакована (ГЦУ).

У об'ємноцентризованих кубічних ґратках (рис. 2а) усі атоми розташовані у вершинах куба і центрі його об'єму. ОЦК мають такі метали: літій, натрій, калій, ванадій, хром, α -залізо, рубідій, ніобій, молібден, вольфрам тощо. Кубічні гранецентровані ґратки (рис. 2б) при кристалізації утворюють алюміній, кальцій, γ -залізо, нікель, мідь, паладій, срібло, платина, золото та інші метали, атоми яких розташовуються у вершинах і центрах кожної з граней куба. Таким металам, як берилій, магній, кадмій, титан, кобальт, цинк, притаманне утворення гексагональних щільноупакованих ґраток (рис. 2в), елементарна комірка яких - шестигранна призма, у вершинах, центрах граней і всередині якої знаходяться атоми.

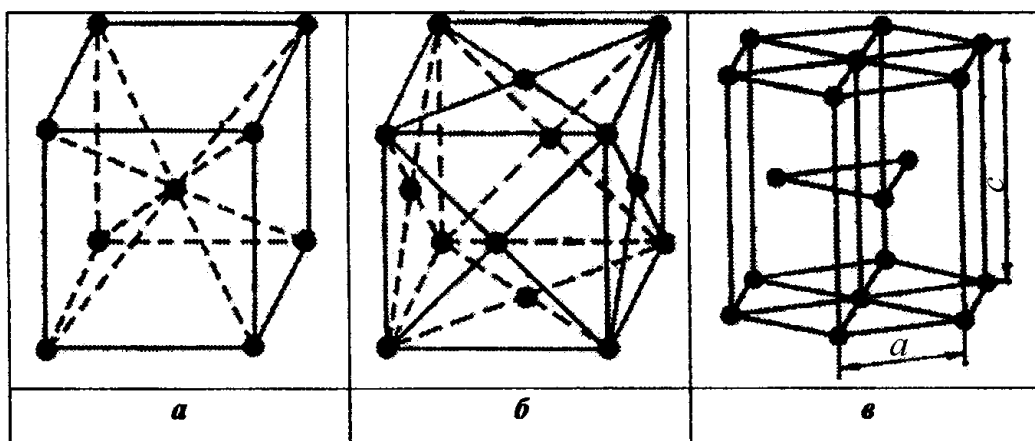


Рис. 2 – Розташування атомів у ґратках ОЦК (а), ГЦК (б) та ГЦУ (в)

Хімічні властивості металів

Основною хімічною властивістю металів є здатність їхніх атомів легко віддавати свої валентні електрони і переходити у позитивно заряджені іони. Типо-

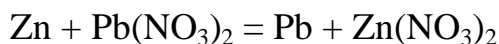
ві метали ніколи не приєднують електронів; їхні іони завжди заряджені позитивно.

Оскільки метали легко віддають при хімічних реакціях свої валентні електрони, типові метали є енергійними відновниками.

Здатність віддавати електрони проявляється у різних металів по-різному. Чим легше метал віддає свої електрони, тим він активніший, тим енергійніше він вступає у взаємодію з іншими речовинами.

Взаємодія металів з розчинами солей інших металів

Зануримо шматочок цинку в розчин будь-якої солі свинцю. Цинк починає розчинятися, а з розчину виділяється свинець. Рівняння реакції:



З рівняння видно, що ця реакція є типовою окисно-відновною реакцією. Сутність її полягає в того, що атоми цинку віддають свої валентні електрони іонам двовалентного свинцю і перетворюються на іони цинку, а іони свинцю відновлюються і виділяються у вигляді металевого свинцю. Якщо діяти навпаки, тобто занурити шматочок свинцю в розчин солі цинку, то ніякої реакції не відбудеться. Це показує, що цинк більш активний метал, ніж свинець, що його атоми легше віддають, а іони важче приєднують електрони, ніж атоми та іони свинцю.

Витіснення одних металів з їхніх сполук іншими металами вперше було докладно вивчене російським ученим Бекетовим, що розташував метали за зменшенням їх хімічній активності в так званий “ряд витіснення”. У наш час ряд витіснення Бекетова має назву ряду напруг.

У таблиці 2 (додаток) наведені значення стандартних електродних потенціалів деяких металів. Символом Me^+/Me позначений метал Me , занурений у розчин його солі. Стандартні потенціали електродів, що виступають як відновники стосовно водню, мають знак “–”, а знаком “+” відзначені стандартні потенціали електродів, що є окисниками.

Якщо розташувати метали в ряд за зростанням їх стандартних електродних потенціалів, то ми одержимо електрохімічний ряд напруг металів: Li, Rb, K, Ba,

Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

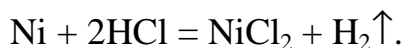
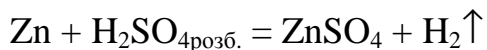
Ряд напруг характеризує хімічні властивості металів наступним чином:

1. Чим менше електродний потенціал металу, тим сильніша його відновна здатність.
2. Кожний метал здатний витіснити(відновлювати) з розчинів солей ті метали, які розташовані у ряді напруг праворуч від нього.
3. Усі метали, що мають негативний стандартний електродний потенціал, тобто, які розташовані у ряді напруг ліворуч від Гідрогену, здатні витіснити водень з розчинів кислот (окрім сульфатної концентрованої та нітратної кислот).

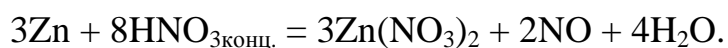
Необхідно відзначити, що представлений ряд характеризує поведінку металів і їх солей тільки у водних розчинах і за кімнатної температури. Окрім того, потрібно зауважити, що висока електрохімічна активність металів не завжди означає його високу хімічну активність. Наприклад, ряд напруг починається з літію, тоді як більш активні в хімічному відношенні рубідій і калій розташовані праворуч від літію. Це пов'язано з винятково високою енергією процесу гідратації іонів літію порівняно з іонами інших лужних металів.

Взаємодія металів з розчинами кислот і лугів

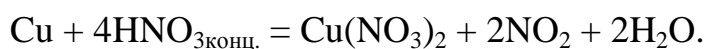
Метали, які розташовані в ряді напруг до Гідрогену витісняють водень із розбавлених розчинів сильних кислот (HCl, H₂SO₄, HI, HBr):



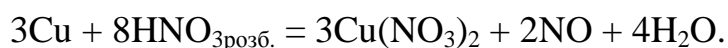
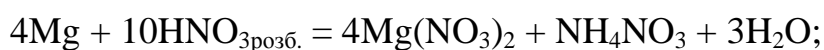
Метали, розташовані в ряді напруг після Гідрогену (Cu, Ag, Au), не взаємодіють із розбавленими розчинами кислот неокиснювального типу. Кислоти, які мають окиснювальні властивості (HNO₃, HClO₄, H₂SO_{4конц.}) при взаємодії з металами не виділяють водень, а відновлюються, залежно від активності металу і концентрації кислоти, до різних продуктів. Так, нітратна кислота високої концентрації відновлюється активними металами (Mg, Zn та ін.) до оксидів Нітрогену NO, N₂O та азоту (N₂):



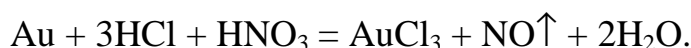
Неактивними металами (Cu, Ag та ін.) концентрована нітратна кислота відновлюється до оксиду Нітрогену(IV) (NO_2):



Розбавлені розчини нітратної кислоти відновлюються активними металами до N_2 і NH_3 , а неактивними металами – до N_2O і NO :



Деякі метали, наприклад, Au, Al, Cr, у розчинах нітратної кислоти можуть пасивуватися (покриватися захисною плівкою). Такі метали розчиняються у розчинах нітратної кислоти з добавками хлоридної кислоти. Наприклад, суміш нітратної та хлоридної кислот (складу в об'ємних частках 1:3) здатна розчинити золото.



Концентрована сульфатна кислота відновлюється неактивними металами (Cu, Ag та ін.) до SO_2 :

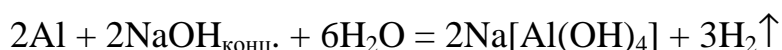
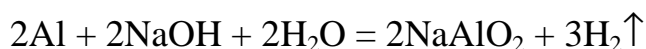


Активні метали відновлюють сульфатну кислоту до сірки і, навіть, до сірководню:



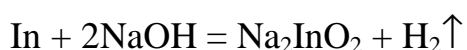
Метали головної підгрупи першої та другої групи періодичної системи Д.І. Менделєєва не взаємодіють з лугами.

Амфотерні метали III – VI груп реагують з лугами та розчинами лугів з утворенням солей та водню:



d-метали у розчинах лугів пасивуються.

d-метали, які проявляють амфотерні властивості, можуть реагувати з розчинами лугів:



Деякі метали можуть реагувати з лугами тільки у присутності окисників.

Виконати завдання

Скласти рівняння взаємодії металу із зазначеними речовинами:

1	Mg	H ₂ O, NaOH, HCl, CuCl ₂ , HNO ₃
2	Mg	ZnSO ₄ , H ₂ SO ₄ , CH ₃ COOH, H ₂ O
3	Fe	H ₂ O, NaOH., HCl, MgCl ₂
4	Fe	H ₂ O, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , ZnSO ₄
5	Ni	MgCl ₂ , NaOH, HNO ₃ , HCl
6	Al	H ₂ O, NaOH, HCl, HNO ₃
7	Zn	H ₂ O, NaOH, CuCl ₂ , MgSO ₄ , H ₂ SO ₄
8	Cu	FeSO ₄ , H ₂ S, NaOH, AgNO ₃
9	Ni	HCl, ZnCl ₂ , AgNO ₃ , H ₂ SO ₄
10	Pb	CH ₃ COOH, HNO ₃ , MgCl ₂
11	Mn	ZnSO ₄ , H ₂ SO ₄ , CH ₃ COOH, H ₂ O
12	Al	H ₂ O, NaOH, HCl, MgCl ₂
13	Ag	HNO ₃ , Mg(NO ₃) ₂ , Cu(NO ₃) ₂ , H ₂ SO ₄
14	Zn	H ₂ O, NaOH, H ₂ SO ₄ , Pb(NO ₃) ₂
15	Cu	ZnCl ₂ , HCl, MnCl ₂ , H ₂ SO ₄
16	Ca	H ₂ O, HCl, MnCl ₂ , H ₂ SO ₄
17	Cr	NaOH, AgNO ₃ , ZnCl ₂ , H ₂ SO ₄
18	Sn	NaOH, AgNO ₃ , ZnCl ₂ , H ₂ SO ₄
19	Ag	HNO ₃ , Zn(NO ₃) ₂ , H ₂ O, H ₂ SO ₄
20	Al	H ₂ SO ₄ , MgCl ₂ , NaOH, HNO ₃
21	Fe	H ₂ SO ₄ , MgCl ₂ , NaOH, HNO ₃
22	Ni	HCl, Cu(NO ₃) ₂ , HNO ₃ , NaOH
23	Sn	CuCl ₂ , H ₂ S, HCl, H ₂ O
24	Ca	H ₂ SO ₄ , CuCl ₂ , H ₂ O, NaOH
25	Pb	HNO ₃ , CH ₃ COOH, H ₂ O, Zn(NO ₃) ₂

Якщо взаємодія не відбувається, пояснити причини.

Завдання 8

Окисно-відновні реакції

Засвоїти наступний матеріал: Ступінь окиснення елементів; поняття про окисно-відновні реакції; процеси окиснення і відновлення; найважливіші окисники і відновники; методика розставляння коефіцієнтів у окисно-відновних реакціях методом електронного балансу; поняття про окисно-відновні потенціали та напрямок протікання окисно-відновних реакцій.

Окисно-відновні реакції - це реакції, що супроводжуються зміною ступенів окиснення атомів, що входять до складу реагуючих речовин.

Окиснення – це процес віддавання електронів атомом, молекулою або іоном. Атоми, молекули або іони, що віддають електрони, називаються **відновниками**, самі ж вони окиснюються.

Відновлення – це процес приєднання електронів атомом, молекулою або іоном. Атоми, молекули або іони, що приєднують електрони, називаються **окисниками**, самі ж вони відновлюються.

Приклад 1. Визначте ступінь окиснення хлору в наступних сполуках:

Cl_2O , HCl , NaClO , KClO_4 , HClO_3 .

Розв'язання. Позначимо ступінь окиснення хлору через x . Пам'ятаючи, що ступінь окиснення водню й лужних металів дорівнює $+1$, кисню – 2 , а сумарний ступінь окиснення будь-якої сполуки є нульовим, одержимо:

$$\text{Cl}_2\text{O} \quad 2x + (-2) = 0 \quad x = +1;$$

$$\text{HCl} \quad (+1) + x = 0 \quad x = -1 ;$$

$$\text{NaClO} \quad (+1) + x + (-2) = 0 \quad x = + 1;$$

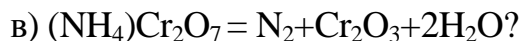
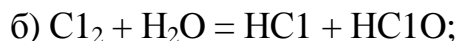
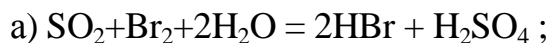
$$\text{KClO}_4 \quad (+1) + x + 4(-2) = 0 \quad x = + 7;$$

$$\text{HClO}_3 \quad (+1) + x + 3(-2) = 0 \quad x = + 5.$$

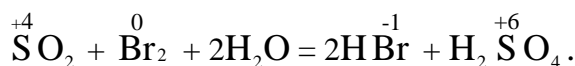
Ступінь окиснення атома позначається арабською цифрою із знаком

”+” або ”– “ і ставиться над символом хімічного елемента. Наприклад, $\overset{+1}{\text{Cl}}_2\text{O}$; $\text{Na}\overset{+1}{\text{Cl}}\text{O}$; $\text{K}\overset{+7}{\text{Cl}}\text{O}_4$.

Приклад 2. Які речовини і за рахунок яких елементів виконують роль окисників і відновників у наступних реакціях:



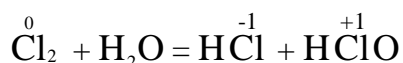
Розв’язання. Реакція а) належить до реакцій міжмолекулярного окиснення-відновлення. У речовинах реакції знаходимо елементи, що змінюють ступінь окиснення (ступінь окиснення записується над елементом)



Тоді



Реакція б) належить до реакцій диспропорціювання (самоокиснення-самовідновлення)

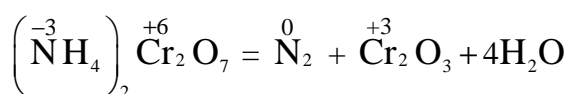


Запишемо дві напівреакції:



З реакцій видно, що Cl_2 одночасно є і відновником і окисником.

Реакція в) належить до реакцій внутрішньо молекулярного окиснення - відновлення



Запишемо дві напівреакції:



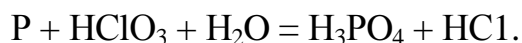


Правила складання рівнянь електронного балансу

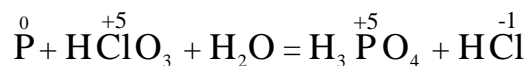
При складанні рівнянь електронного балансу виходять з того, що:

- а) сума електронів, які беруть участь в реакції відновлення, дорівнює сумі електронів, які беруть участь в реакції окиснення;
- б) алгебраїчна сума ступенів окиснення окремих атомів, відповідних молекул, дорівнює нулю;
- в) визначають речовини, в яких атоми змінюють свій ступінь окиснення;
- г) занотовують рівняння електронного балансу, в яких розраховується кількість електронів, які віддає відновник і приймає окисник;
- д) зрівнюють кількості приєднаних і відданих електронів введенням множників, виходячи з найменшого загального кратного для коефіцієнтів у процесах окиснення й відновлення;
- е) знайдені коефіцієнти підставляють у рівняння реакції перед відповідними формулами речовин у лівій і правій частинах.
- ж) підбирають коефіцієнти для решти учасників реакції.

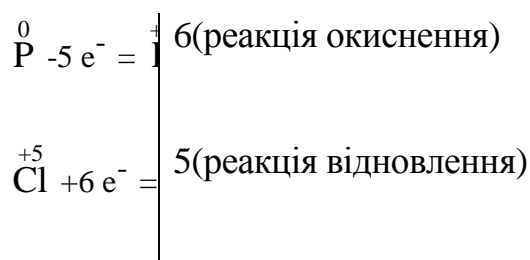
Приклад 3. Методом електронного балансу розставте коефіцієнти в рівнянні окисно-відновної реакції:



Розв'язання. На початку складання рівняння реакції визначимо елементи, що змінили ступінь окиснення, і складімо електронний баланс процесів окиснення й відновлення :

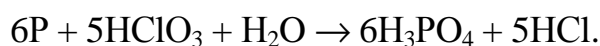


Ступінь окиснення змінюють Фосфор і Хлор. Складімо електронні рівняння:



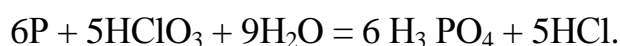
${}^0\text{P}$ – відновник; ${}^{+5}\text{Cl}$ – окисник. Найменше загальне кратне дорівнює 30.

Знайдені коефіцієнти підставляємо до рівняння реакції:



Порівняння лівої і правої частин рівняння показує, що для повного матеріального балансу в лівій частині перед H_2O треба виставити коефіцієнт 9.

Тоді в остаточному вигляді має місце наступне рівняння:



Виконати завдання

Методом електронного балансу розставити коефіцієнти у наведених окисно-відновних реакціях, вказавши відновник і окисник:

№ вар.	Схема окисно-відновної реакції
1	1) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2	1) $\text{MnO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}$
3	1) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{FeCl}_2 + \text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
4	1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
5	1) $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ 2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
6	1) $\text{P} + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HI}$ 2) $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
7	1) $\text{PbO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{HMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

	2) $\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
8	1) $\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{CO}_2$ 2) $\text{Sn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
9	1) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}$ 2) $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
10	1) $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{Pt} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{PtCl}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
11	1) $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
12	1) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
13	1) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
14	1) $\text{Mg} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
15	1) $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{KCl}$
16	1) $\text{Zn} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{SO}_2 + \text{HBrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2$
17	1) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{NO} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
18	1) $\text{HNO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$
19	1) $\text{KI} + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{CuI} + \text{KCl}$ 2) $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
20	1) $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{HCl} + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

21	1) $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{HCl} + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
22	1) $\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI}$
23	1) $\text{KNO}_2 + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{HCl}$ 2) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
24	1) $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaAlO}_2 + \text{H}_2$ 2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
25	1) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$

Завдання 9

Електродні потенціали. Гальванічні елементи

Засвоїти наступний матеріал: Поняття про електродні потенціали. Механізм виникнення електродних потенціалів. Будова подвійного електричного шару на межі електрод - розчин. Водневий електрод. Ряд стандартних потенціалів. Гальванічні елементи. Концентраційні елементи. Електрорушійна сила гальванічного елемента. Паливні елементи. Марганцево - цинковий сухий елемент.

Теоретична частина

Основні принципи, які лежать в основі дії гальванічних елементів, тісно пов'язані з особливістю кристалічної структури металів. Якщо занурити активний метал, наприклад, цинк у водний розчин його солі (ZnSO_4), то іони цинку почнуть переходити в розчин під впливом електростатичних сил, які діють з боку полярних молекул води. У зв'язку з цим метал, у якому залишається надлишок електронів, заряджається негативно, а розчин довкола металу - позитивно. (рис.1а). Кількість іонів цинку, які переходять в розчин, дуже мала. Негативний заряд, який виникає на металі, починає притягувати назад іони цинку. Так,

через деякий час настапає рівновага: кількість іонів, які залишають ґратку металу, дорівнює кількості іонів, які повертаються на метал.

Цій рівновазі відповідає відповідний рівноважний електродний потенціал.

Іони, які перейшли в розчин не можуть розподілятися рівномірно в об'ємі розчину, а в наслідок електростатичного тяжіння до негативного зарядженого металу розташовуються близько до поверхні і утворюють подвійний електричний шар (рис.3).

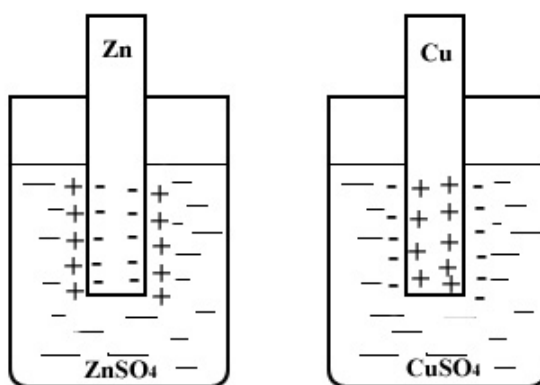


Рис. 3 – Утворення подвійного електричного шару.

Для малоактивних металів рівноважна концентрація іонів набагато менша. Якщо занурити малоактивний метал (наприклад мідь) у розчин його солі (CuSO_4) з концентрацією більшою, чим рівноважна концентрація іонів міді, то частина катіонів перейде із розчину на електрод. Поверхня електрода заряджається позитивно, а розчин – негативно за рахунок залишкової кількості аніонів (рис.3).

Для того щоб порушити рівноважний стан подвійних електричних шарів, треба щоб у процесі переходу іонів активного металу у розчин його електрони перетікали на неактивний метал. Такі умови можна забезпечити в гальванічному елементі (рис.4).

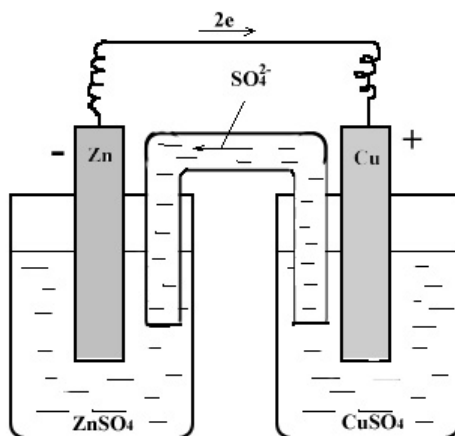


Рис. 4 – Мідно-цинковий гальванічний елемент.

Якщо з'єднати дві пластини (цинкову та мідну) провідником, то накопичені на цинку електрони будуть перетікати до мідної пластини. Таким чином цинк знову отримає можливість посылати все нові та нові кількості іонів цинку в розчин. На мідній пластині іони міді будуть розряджатися і виділятися у вигляді металічної міді. Цей процес відбуватиметься доти, доки не розчиниться весь цинк, або не буде використана уся мідна сіль (CuSO_4). Процеси, які протікають у мідно-цинковому гальванічному елементі можна відобразити такими рівняннями:

негативний електрод (анод) $\text{Zn}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ анодний процес

позитивний електрод (катод) $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ катодний процес

$\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$ сумарний процес

Таким чином, за рахунок протікання цієї окисно-відновної хімічної реакції у мідно-цинковому гальванічному елементі утворюється безперервний потік електронів (електричний струм).

Гальванічним (електрохімічним) елементом називається прилад для отримання електричного струму за рахунок електрохімічних реакцій.

Електрохімічний ланцюг є рівноважним за умови, що електрохімічна рівновага спостерігається на кожній фазовій межі, а різниця потенціалів ланцюга скомпенсована різницею потенціалів від зовнішнього джерела струму.

ЕРС - електрорушійна сила E (В) гальванічного елемента дорівнює різниці електродних потенціалів його півелементів:

$$E = \varphi_K - \varphi_A,$$

де φ_K – потенціал катодного електроду (правий півелемент)

φ_A – потенціал анодного електроду (лівий півелемент).

Електродний потенціал півелемента, у якому відбувається окисний процес, наприклад $\text{Me}^{n+} + ne^- \rightarrow \text{Me}$ розраховується за рівнянням Нернста

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c(\text{Me}^{n+}),$$

де $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – електродний потенціал метала;

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартний електродний потенціал;

R – газова стала;

T – температура в К;

F – число Фарадея;

n – кількість електронів, які беруть участь в елементарному електрохімічному процесі.

Якщо взяти $\theta = 2,303 \frac{RT}{F}$, то за активності металу (молярній концентрації), що дорівнює одиниці отримаємо спрощене рівняння:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^0 + \frac{\theta}{n} \lg c(\text{Me}^{n+})$$

Або при 25°C:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c(\text{Me}^{n+})$$

Півелемент або електрод – це електрохімічна система, містить якнайменш дві фази, одна з яких є провідником першого роду (металом), друга – провідником другого роду (розчином електроліту). У нашому випадку це є металева пластинка, занурена у розчин солі цього металу.

ЕРС гальванічного елемента завжди позитивна, тому що відповідає процесу, який відбувається самодовільно з позитивною роботою ($\Delta G < 0$). ЕРС ланцюга вважається позитивною, якщо катіони під час роботи ланцюга перехо-

дять у розчин від електрода, що записаний ліворуч (анода), у напрямку до електрода, що записаний праворуч (катода). У тому ж напрямку рухаються й електрони в зовнішньому ланцюгу. Таким чином, при записі елемента, лівий електрод завжди має потенціал менший за правий, а для електрохімічного ланцюга: ліворуч розташовується електрод, що має негативний потенціал; розчини обох електродів відокремлюються від металу однією вертикальною лінією. Контакт двох розчинів показують двома суцільними лініями, якщо між розчинами знаходиться сольовий місток. У такому разі потенціал, що виникає на межі поділу двох розчинів (дифузійний потенціал), зведений до мінімального значення, і він залишається сталим під час вимірювань. Отже, мідно-цинковий гальванічний елемент можна записати так:



За умовно-нульовий потенціал обраний потенціал стандартного водневого електрода (рис.5):

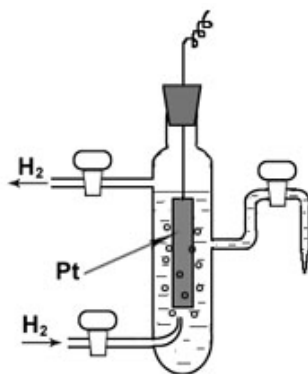


Рис. 5 – Стандартний водневий електрод.



іонів водню в розчині дорівнює одиниці. Електродна реакція $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$.

Електродним потенціалом металу називається величина, яка дорівнює ЕРС гальванічного елемента, складеного з певного електрода і стандартного водневого електрода, що знаходиться в розчині з одиничною активністю (молярною концентрацією) іонів водню з тиском водню $1,013 \cdot 10^5 \text{Па}$.

Стандартний електродний потенціал металу відповідає потенціалу певного металу (електрода) у розчині з активністю (молярною концентрацією) іонів

певного металу, яка дорівнює одиниці. Наприклад, для знаходження електродного потенціалу цинкового електроду треба скласти гальванічний елемент (рис.6).

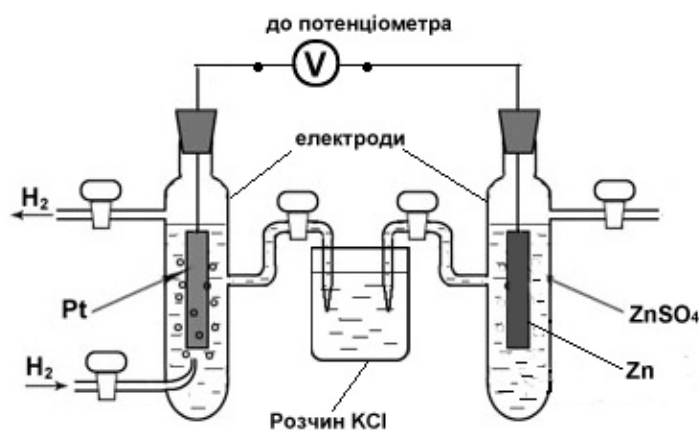


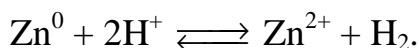
Рис. 6 – воднево-цинковий гальванічний елемент.

Електрохімічну схему цього гальванічного елемента можна записати наступним чином:



$$1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \quad 1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$$

В цьому гальванічному елементі перебігає реакція



Так, для гальванічного елемента з метою знаходження стандартного електродного потенціалу цинку запишімо:

$$E = \varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}},$$

$$\text{де } \varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = 0,$$

$$\text{а } \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c(\text{Zn}^{2+}),$$

якщо

$$c(\text{Zn}^{2+}) = 1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}, \quad \text{то} \quad \text{маємо} \quad E = 0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0.$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В} \text{ (Додаток табл. 2), } E = 0,76\text{В}.$$

Якщо розмістити стандартні електродні потенціали металів, виміряних відносно стандартного водневого електрода, у порядку збільшення значення електродного потенціалу, то утворюється ряд напруг металів (Додаток табл.2).

Теоретичне і практичне значення ряду напруг металів полягає в тому, що всі елементи в ньому розміщені в залежності від їх електрохімічних властивостей. Гідроген займає ключове положення. До нього зліва направо розміщені активні метали з негативними потенціалами. Після Гідрогену справа розміщені малоактивні метали з позитивними потенціалами. Основні висновки, які можна зробити, виходячи з положення металу в ряді напруг:

1. Кількісні значення електродного потенціалу в ряді напруг для кожного металу є його стандартними потенціалами у вольтах, відносно стандартного водневого електрода, потенціал якого прийнято вважати рівним нулю.

2. Кожний метал цього ряду, який стоїть лівіше витісняє всі метали, які стоять правіше, із розчинів їх солей.

3. Метали, які стоять у ряду до водню витісняють водень із розчинів неокиснювальних кислот.

Зробимо розрахунок ЕРС для гальванічного елемента:



$$0,1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \quad 0,01 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$$

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} ;$$

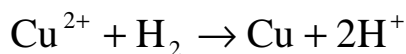
$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = 0,34 - 0,059 = 0,28\text{В} ;$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,76 - 0,03 = -0,79\text{В} ;$$

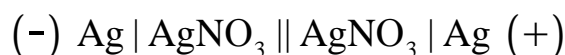
$$E = 0,28 - (-0,79) = 1,07 \approx 1,1\text{В}$$

Розрізняють гальванічні елементи:

а) хімічні, у яких ЕРС виникає внаслідок різної хімічної природи електродів. Під час їхньої роботи відбуваються хімічні перетворення компонентів. Наприклад, у гальванічному елементі



б) концентраційні елементи, які складаються з ідентичних за фізичним станом і хімічною природою учасників окисно-відновного процесу. Наприклад, два однакових метала, які занурено в розчин солі того ж метала, з різною концентрацією. Анодом є півелемент з меншою концентрацією розчину солі:



$$0,01 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \quad 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$$

ЕРС виникає за рахунок дифузії іонів, а не за рахунок хімічної реакції.

Приклад. Гальванічний елемент складений із залізного і срібного електродів. Концентрація іонів заліза (II) 1 моль/л, іонів срібла 0,01 моль/л. Який метал є анодом, який катодом? Напишіть рівняння окисно-відновної реакції, яка описує роботу цього гальванічного елементу, наведіть схему роботи елементу й розрахуйте ЕРС.

Розв'язання.

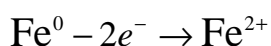
Визначимо електродні потенціали даних металів при заданих концентраціях:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = -0,44 + 0 = -0,44\text{В}$$

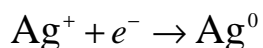
$$\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg 0,01 = 0,8 - 0,059 \cdot 2 = 0,68\text{В}$$

Залізо має менше значення електродного потенціалу ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = -0,44\text{В}$)

і є анодом, на якому протікає процес окиснення:



Срібло, потенціал якого ($\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = 0,68\text{В}$) вище, ніж потенціал заліза, є катодом, на якому протікає процес відновлення:



Рівняння окисно-відновної реакції, яка описує роботу цього гальванічного елемента, одержимо, склавши рівняння анодного і катодного процесів:

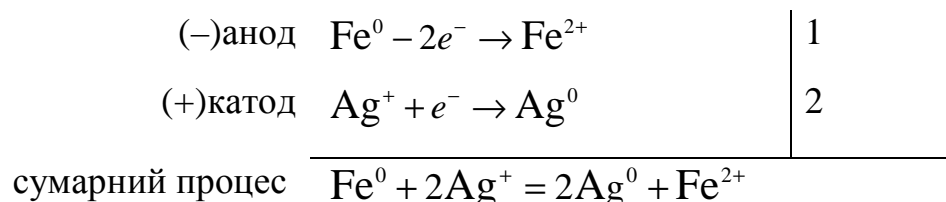
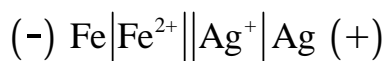


Схема залізно-срібного гальванічного елемента:



Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента дорівнює різниці потенціалів катода й анода:

$$E = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = 0,68 - (-0,44) = 1,12\text{В}.$$

Виконати завдання

Розрахувати електродні потенціали зазначених металів у розчинах власних солей та ЕРС гальванічного елемента, складеного з двох металічних електродів. Концентрації іонів наведені нижче:

Номер варіанта	Найменування металів	Концентрація іонів металів у розчині, моль/л
1	Мідь, цинк	$c(\text{Cu}^{2+}) = 1$; $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,01$
2	Алюміній, залізо	$c(\text{Al}^{3+}) = 0,001$; $c(\text{Fe}^{2+}) = 1$
3	Нікель, свинець	$c(\text{Ni}^{2+}) = 0,01$; $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,01$
4	Олово, магній	$c(\text{Sn}^{2+}) = 1$; $c(\text{Mg}^{2+}) = 1$
5	Залізо, нікель	$c(\text{Fe}^{2+}) = 0,01$; $c(\text{Ni}^{2+}) = 0,001$
6	Цинк, алюміній	$c(\text{Zn}^{2+}) = 0,01$; $c(\text{Al}^{3+}) = 0,001$

7	Олово, марганець	$c(\text{Sn}^{2+}) = 0,01; c(\text{Mn}^{2+}) = 1$
8	Магній, свинець	$c(\text{Mg}^{2+}) = 1; c(\text{Pb}^{2+}) = 0,01$
9	Мідь, алюміній	$c(\text{Cu}^{2+}) = 0,01; c(\text{Al}^{3+}) = 0,001$
10	Марганець, залізо	$c(\text{Mn}^{2+}) = 0,01; c(\text{Fe}^{3+}) = 1$
11	Олово, нікель	$c(\text{Sn}^{2+}) = 0,01; c(\text{Ni}^{2+}) = 0,01$
12	Свинець, магній	$c(\text{Pb}^{2+}) = 0,01; c(\text{Cu}^{2+}) = 0,0001$
13	Цинк, мідь	$c(\text{Zn}^{2+}) = 0,01; c(\text{Cu}^{2+}) = 0,001$
14	Срібло, цинк	$c(\text{Ag}^{+}) = 1; c(\text{Zn}^{2+}) = 0,01$
15	Нікель, магній	$c(\text{Ni}^{2+}) = 0,01; c(\text{Mg}^{2+}) = 1$
16	Мідь, срібло	$c(\text{Cu}^{2+}) = 1; c(\text{Ag}^{+}) = 0,1$
17	Олово, цинк	$c(\text{Sn}^{2+}) = 0,01; c(\text{Zn}^{2+}) = 0,01$
18	Нікель, алюміній	$c(\text{Ni}^{2+}) = 1; c(\text{Al}^{3+}) = 0,001$
19	Залізо, цинк	$c(\text{Fe}^{2+}) = 0,01; c(\text{Zn}^{2+}) = 1$
20	Мідь, олово	$c(\text{Cu}^{2+}) = 1; c(\text{Sn}^{2+}) = 0,01$
21	Цинк, магній	$c(\text{Zn}^{2+}) = 0,01; c(\text{Mg}^{2+}) = 1$
22	Олово, свинець	$c(\text{Sn}^{2+}) = 1; c(\text{Pb}^{2+}) = 0,01$
23	Свинець, алюміній	$c(\text{Pb}^{2+}) = 0,01; c(\text{Al}^{3+}) = 0,001$
24	Нікель, магній	$c(\text{Ni}^{2+}) = 1; c(\text{Mg}^{2+}) = 0,01$
25	Марганець, свинець	$c(\text{Mn}^{2+}) = 1; c(\text{Pb}^{2+}) = 0,01$

Скласти схему гальванічного елемента із зазначених електродів, написати рівняння електродних процесів і сумарної реакції, що відбувається при роботі елемента й розрахувати його ЕРС.

Замінити один з електродів стандартним водневим, скласти схему нового гальванічного елемента, написати рівняння електродних процесів і сумарної реакції й розрахувати ЕРС.

Завдання 10

Корозія металів. Захист металів від корозії

Засвоїти наступний матеріал: Хімічна корозія ; електрохімічна корозія; фактори, що сприяють виникненню корозійних гальванопар; воднева й киснева деполяризація ; атмосферна корозія ; корозія за умов нерівномірної аерації ; ґрунтова корозія; корозія під дією «блужаючих» струмів; активатори корозії металів. Методи захисту металів від корозії : захисні покриття (металеві, неметалеві), зміна корозійного середовища (усунення деполяризатора й застосування інгібіторів корозії), електрохімічні методи (катодний захист зовнішнім струмом і протекторним захистом), легування, раціональне конструювання.

Теоретична частина.

Корозія – процес самодовільної фізико-хімічної взаємодії між металом і середовищем, який призводить до зміни властивостей металу.

Характерні ознаки корозії:

- процес самоплинний, завжди негативного забарвлення, пов'язаний з погіршенням властивостей металів і виробів;
- відбувається на межі розділу фаз: метал – рідина; метал – газ.

Середовище, що зумовлює корозію, називають корозійним або агресивним. Внаслідок взаємодії металу і корозійного середовища утворюються хімічні сполуки, які називають продуктами корозії, зумовлені цією взаємодією зміни стану або властивостей окремих складових цієї системи – корозійним ефектом.

Чинники, що впливають на швидкість, вид та розподіл корозії, називають чинниками корозії (факторами корозії). Чинники, пов'язані з природою металу (хімічний склад, структура, стан поверхні), називають внутрішніми, а зумовлені впливом корозійного середовища (склад, гідро– або аеродинамічні умови, тиск, температура, механічні навантаження) – зовнішніми чинниками. За характером ушкоджень поверхні металу або порушень його фізико-хімічних властивостей корозійні руйнування поділяють на рівномірні і нерівномірні.

Види корозійних руйнувань наведені на рис.7.

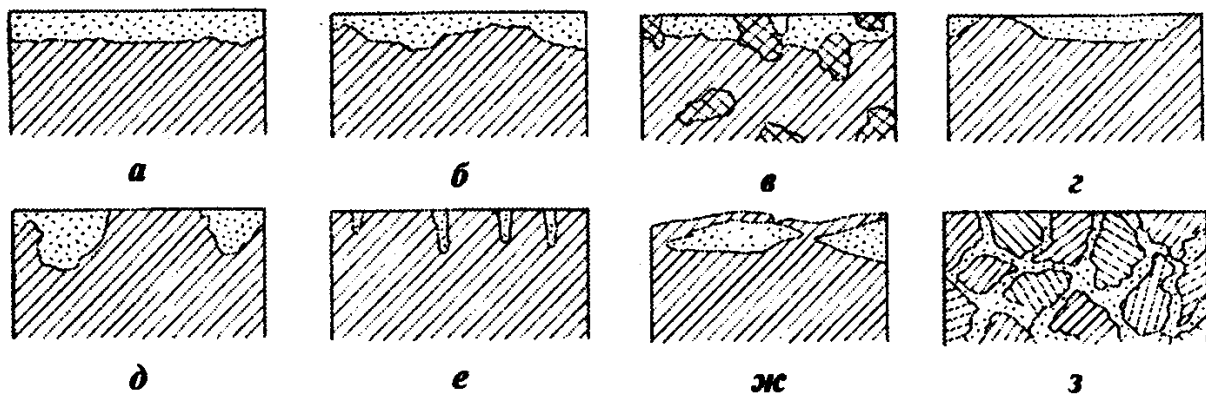


Рис. 7 – Види корозійних ушкоджень: *а* - суцільна рівномірна; *б* - суцільна нерівномірна; *в* - структурно-вибіркова; *г* – плямами; *д* - виразкова; *е* - точечна (пітінгова); *ж* - підповерхнева; *з* – міжкристалітна

Нерівномірна корозія (точечна або міжкристалічна) більш небезпечна, ніж рівномірна, тому що призводить до різкого зменшення опору металу, або утворення наскрізних дефектів у металевих виробах.

За умовами експлуатації та видом корозійного середовища розрізняють:

- атмосферну корозію;
- підземну корозію;
- морську корозію;
- корозію в розплавах електrolітів;
- корозійно-механічне руйнування;
- корозію при терті;
- корозію під дією блукаючих струмів.

За механізмом протікання корозії розрізняють хімічну та електрохімічну корозії.

Хімічна корозія – це самодовільне руйнування металу в неелектропровідних середовищах. При хімічній корозії процес окиснення металу та відновлення окисника відбувається в одну стадію (хімічний процес).

До хімічної корозії відносять:

- корозію в неелектrolітах (бензин, бензол, бром);
- газову корозію – корозію при контакті металу з сухими газами за високих температур (наприклад, корозія матеріалів двигуна внутрішнього згоряння, лопаток газових турбін та інше).

Типовим процесом хімічної корозії є окиснення металів в атмосфері кисню.



Найбільш небезпечна газова корозія протікає за температури вище 600 °С.

Електрохімічна корозія – це процес самодовільного розчинення металів у розчинах електролітів, під час якого окислення металів і відновлення окисника середовища відбувається на різних стадіях і ділянках металу. Електрохімічна корозія виникає при контакті металу з електролітом.

Поверхня кожного металу гетерогенна (неоднорідна) і складається із багаточисленних короткозамкнутих мікроелектродних елементів. При контакті з розчином електроліту мікрогальванічні корозійні елементи починають функціонувати, що призводить до руйнування поверхні металу.

Причини, які зумовлюють гетерогенність у системі метал – електроліт різні. Найголовніші з них три: неоднорідність металевої фази, неоднорідність рідкої фази і неоднорідність викликана зовнішніми факторами.

Неоднорідність металевої фази викликана наявністю електропровідних включень (домішок або компонентів сталі); сплаву; наявністю поверхневих дефектів (дислокацій та інших); анізотропність металевого кристала; неоднорідність захисних оксидних плівок на поверхні металу.

Неоднорідність рідкої фази (електроліту) пов'язана з різною концентрацією іонів певного металу на різних ділянках контакту фаз; концентрацією розчиненого в електроліті кисню; відмінністю величини рН для різних зон об'єму електроліту.

Неоднорідність дії фізичних умов викликається нерівномірністю температури відповідних ділянок поверхні металу при контакті їх з електролітом або нерівномірністю дії зовнішнього електричного поля.

Принципова схема електрохімічного руйнування металу наведена на рис. 8.

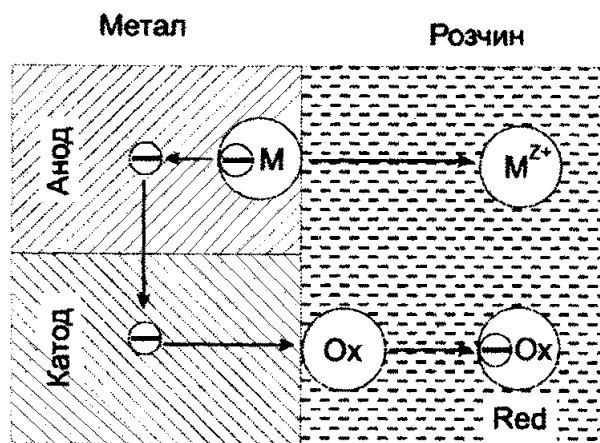
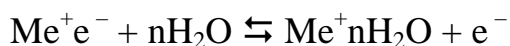


Рис. 8 – Схема процесу електрохімічної корозії

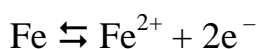
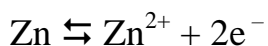
Анодний і катодний процеси в мікрогальванічному корозійному процесі взаємопов'язані, уповільнення одного з них призводить до гальмування другого.

Таким чином при протіканні електрохімічної корозії одночасно протікають два електродні процеси.

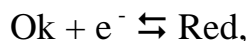
1. Анодний процес – перехід іонів металу в розчин і утворення на анодній ділянці металу еквівалентної кількості електронів, які переміщуються до катодної ділянки металу.



Прикладом таких процесів є реакції окиснення:



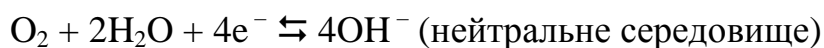
2. Катодний процес – зв'язування електронів атомами або молекулами електроліту (деполяризаторами) на поверхні металу, які при цьому відновлюються:



де Ok – окисник, який знаходиться в розчині електроліту;

Red – його відновна форма.

Прикладом катодних процесів можуть бути такі реакції відновлення:



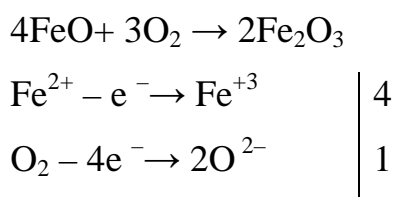
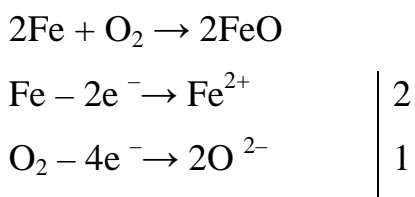
А також, окисником може бути катіон металу у найвищому ступені окиснення, наприклад, $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

Анодний і катодний процеси, які наведені на схемі умовно називають первинними процесами, а продукти їх взаємодії первинними продуктами корозії.

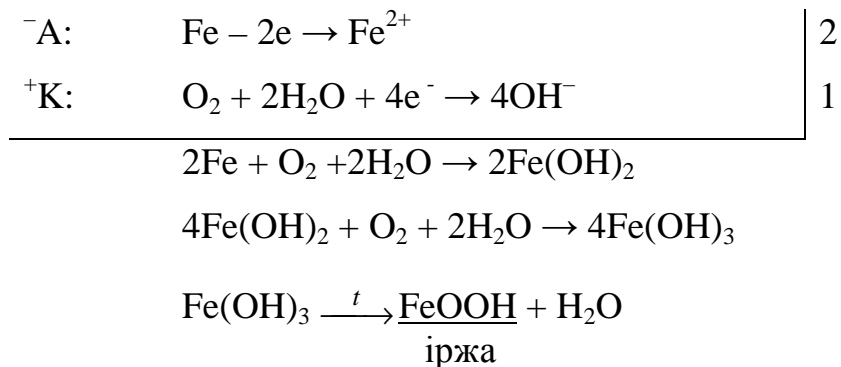
У процесі протікання електрохімічної корозії можуть відбуватися вторинні процеси: взаємодія первинних продуктів корозії між собою і електролітом, а також з газами, які розчинені в електроліті. При цьому можуть утворюватися вторинні продукти корозії (гідроксиди, фосфати, силікати металів), які є малорозчинними у водних середовищах. У загальному вигляді вторинні продукти гальмують швидкість протікання електрохімічної корозії. Утворення вторинних продуктів притаманне електрохімічній корозії, яка протікає в нейтральних або лужних середовищах.

Приклади протікання корозійних процесів

1. Хімічна корозія заліза в сухому повітрі:



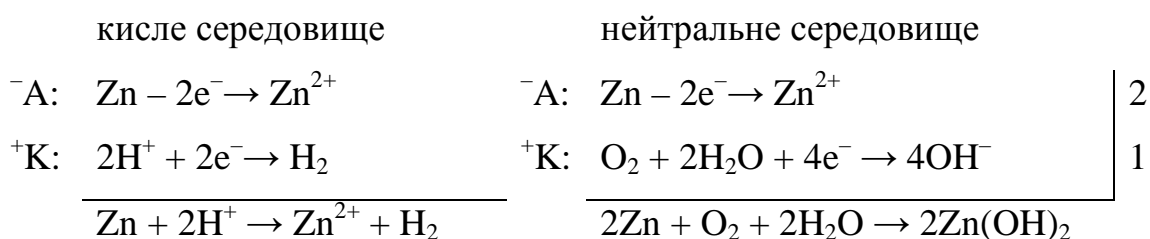
2. Електрохімічна корозія заліза у вологому повітрі:



3. Електрохімічна корозія металів, які контактують у кислому та нейтральному середовищі:

Fe	Zn
----	----

Тому що цинк має менший за залізо стандартний електродний потенціал, його поверхня буде анодом, а поверхня заліза – катодом. На аноді протікає процес окиснення активного металу – цинку, а на поверхні катоду (залізо) відбувається процес відновлення іонів гідрогену (кисле середовище) або молекул кисню (нейтральне середовище).



Захист металів від корозії

Найбільш надійний засіб боротьби з корозією – це виготовлення апаратів, машин та іншого обладнання із корозійностійких матеріалів. Однак, його не завжди можна використати з економічних, технічних, технологічних та інших міркувань, зокрема, через низьку пластичність та велику вартість таких матеріалів. Саме цьому більшість виробів виготовляють із дешевих та доступних матеріалів з наступним захистом їх від корозії.

Класифікація способів протикорозійного захисту, наведена на рис.9



Рис.9 – Класифікація способів захисту від корозії

До першої групи методів відносять ті, які впливають на метал:

– *раціональне конструювання* – видалення вузлів з агресивного середовища, виключення зон локального руйнування (ділянок накопичення вологи, щілин, зазорів, небажаних контактів металів і механічних напруг: при з'єднанні вузлів металоконструкцій слід віддавати перевагу зварним з'єднанням, на відміну від клепок та з'єднання болтами);

– *легування* – введення компонентів, що створюють об'ємний або поверхневий екрануючий шар, зменшує катодну або анодну активність сплаву, запобігає структурній корозії;

– *обробка поверхні* – термічна, механічна, хімічна або електрохімічна полірування;

– *нанесення захисних покриттів*.

До методів впливу на агресивне середовище та умови експлуатації відносять;

– *електрохімічний захист* (катодний, протекторний та анодний);

– *осушення повітря* з використанням активованого силікагелю, підігрівом та додаванням нейтралізуючих речовин;

– створення штучних середовищ з леткими нейтралізуючими компонентами, інгібіторами; деаерація водних розчинів, застосування нейтральних або слаболужних середовищ.

До методів впливу на механізм і кінетику корозійних процесів належать електрохімічний захист (катодний, протекторний та анодний).

Окрему групу методів складають комбіновані, такі як:

– комплекс методів впливу на метал (обробка поверхні та нанесення покриттів);

– комплекс методів впливу на середовище (коригування pH розчинів і введення інгібіторів);

– комплекс методів впливу на метал і середовище (нанесення покриттів та змінення pH);

– комплекс методів впливу на метал та механізм корозійного процесу (нанесення покриттів і використання катодного захисту)

Виконати завдання

1. Описати механізм корозійного процесу при контакті двох металів, наведених нижче, у кислому середовищі й в умовах вологої атмосфери:

Номер варіанта	Контакт двох металів	Номер варіанта	Контакт двох металів
1	Al/Fe	13	Fe/Mn
2	Cu/Al	14	Au/Al
3	Mg/Zn	15	Mg/Cu
4	Ag/Fe	16	Zn/Ni
5	Zn/Cu	17	Fe/Cu
6	Ag/Mg	18	Zn/Ag
7	Ni/Fe	19	Au/Zn
8	Cr/Al	20	Ni/Au
9	Pb/Fe	21	Mg/Fe

10	Zn/Ag	22	Fe/Cr
11	Au/Fe	23	Pb/Cu
12	Zn/Al	24	Zn/Cu
		25	Fe/Au

2. Навести приклади катодних і анодних металевих покриттів сталевих виробів, що експлуатуються в умовах вологої атмосфери.

3. Що відбудеться у випадку порушення цілісності захисного металевого покриття?

4. Який вид захисту від корозії можна запропонувати для великогабаритних сталевих виробів, що експлуатуються в морській воді? У вологій атмосфері ґрунту?

Завдання 11

Електроліз розчинів і розплавів електролітів

Засвоїти наступний матеріал: Визначення понять «електроліз», «напруга розкладання», поняття перенапруги, анодне окиснення і катодне відновлення, порядок розрядки іонів, розчинні й нерозчинні аноди, вихід за струмом, закони Фарадея.

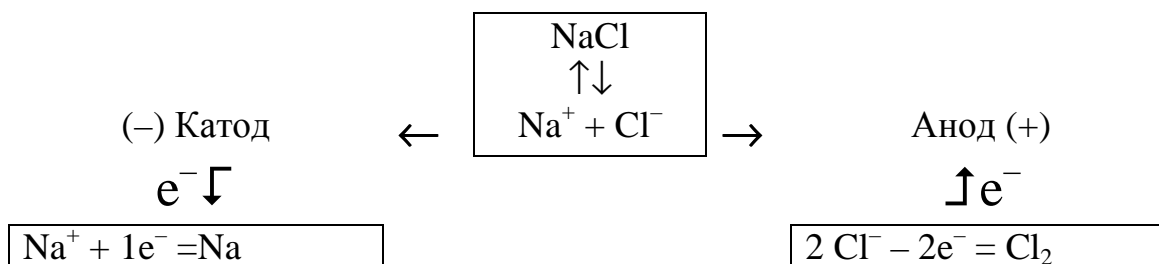
Теоретична частина

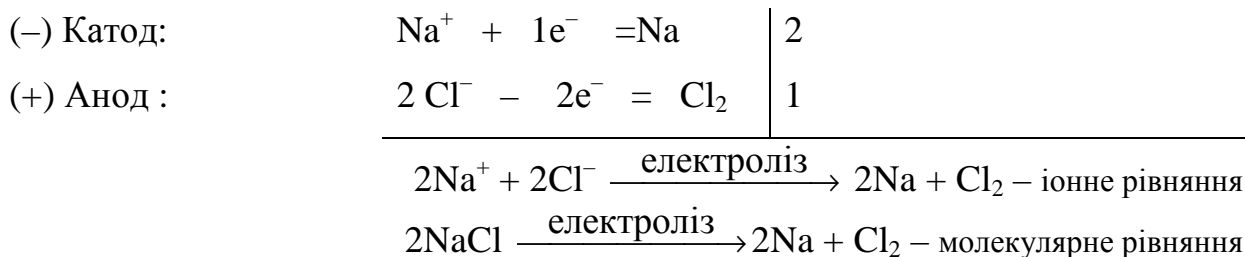
Електролізом називається окисно-відновний процес, який відбувається під дією постійного електричного струму при проходженні останнього через розчин або розплав електроліту.

У процесі електролізу відбувається перехід електричної енергії у хімічну.

Електроліз розплавів.

Електроліз розплаву солі NaCl відбувається за такою схемою:



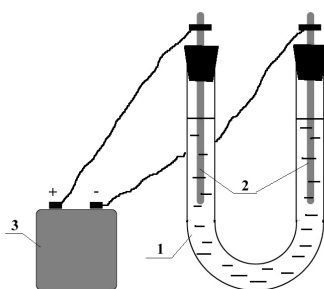


Практично всі активні метали (Na, K, Mg, Al) отримують електролізом розплавів.

Електроліз водних розчинів

При електролізі катод заряджається негативно, а анод – позитивно.

Якщо проводити електроліз водного розчину з платиновими електродами, то катіони рухатимуться до катоду, а аніони – до аноду (рис.10).



- 1 – U-подібна трубка (електролізер)
- 2 – електроди
- 3 – джерело струму.

Рис. 10 – Електроліз водного розчину.

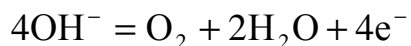
На катоді буде проходити відновний процес, а на аноді буде проходити окисний процес. При електролізі водних розчинів потрібно враховувати дисоціацію води на іони H^+ і OH^- . Ці іони рухаються в електричному полі так само, як іони електроліту: іони гідрогену – до катоду, а гідроксильні – до аноду.

Анодні процеси:

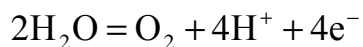
При вивченні анодних процесів треба враховувати, що матеріал анода у процесі електролізу може окиснюватися. У зв'язку з цим треба розрізняти електроліз з інертними електродами (графіт, вугілля, платина) і електроліз з активними анодами. Активні аноди у процесі електролізу окиснюються і розчиняються.

На інертному аноді при електролізі водних розчинів лугів, оксигенвмісних кислот і їх солей, а також фтористого водню та фторидів проходить окиснення води з виділенням кисню.

У лужному середовищі:



А в нейтральному або кислому

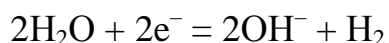
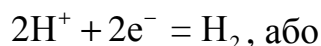


Оксигеновмісні аніони окиснюються не можуть за цих умов. При електролізі водних розчинів безоксигенових кислот (крім HF і фторидів) біля анода окиснюються аніони Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} .

Катодні процеси:

У катодному просторі одночасно будуть розряджатися два іона: позитивний іон електроліту (іони металів) та іон гідрогену із води. Катіони активних металів у ряді напруг до Al (включно) на катоді не виділяються.

Замість них на катоді виділяється водень (H_2) за реакцією:



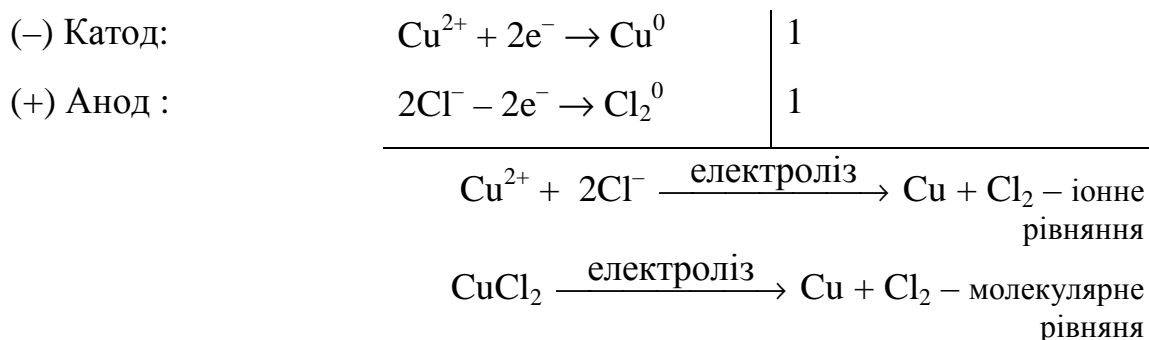
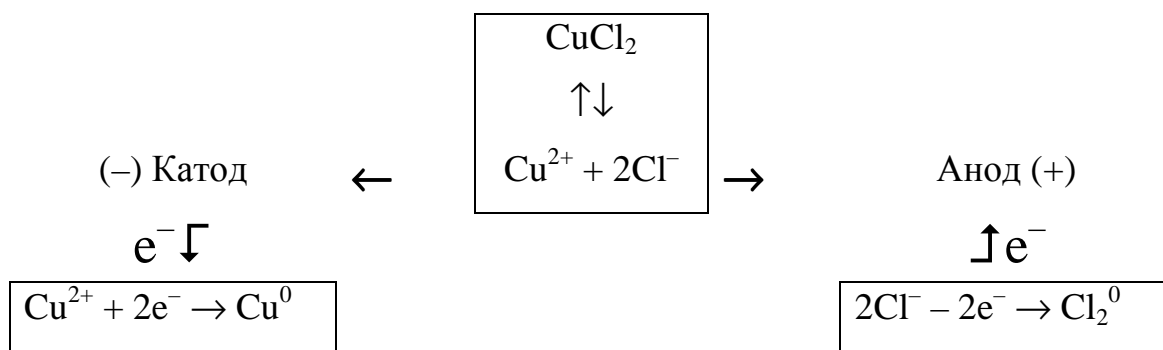
Катіони металів, які розміщуються в ряді напруг після гідрогену на катоді відновлюються повністю. Катіони металів, які розміщуються між Al і гідрогеном на катоді виділяються не повністю. Поряд із виділенням їх на катоді виділяється водень. Кількість водню, і металу, які виділяються на катоді залежить від активності металу (положення в ряді напруг) і концентрації іонів гідрогену у ванні (pH).

Із суміші іонів на катоді першим почне відновлюватися той катіон, електродний потенціал якого більше, а на аноді першим буде окиснюватися той аніон, потенціал якого менший.

Приклади електролізу водних розчинів

1. Електроліз розчину CuCl_2 . Анод інертний. Розчин містить іони Cu^{2+} , Cl^- , а також H^+ і OH^- із води.

Схема електролізу:

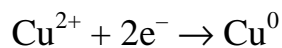


2. Електроліз розчину $CuSO_4$ Мідний анод.

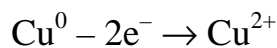
Схема електролізу:



Катодний процес:



Анодний процес:

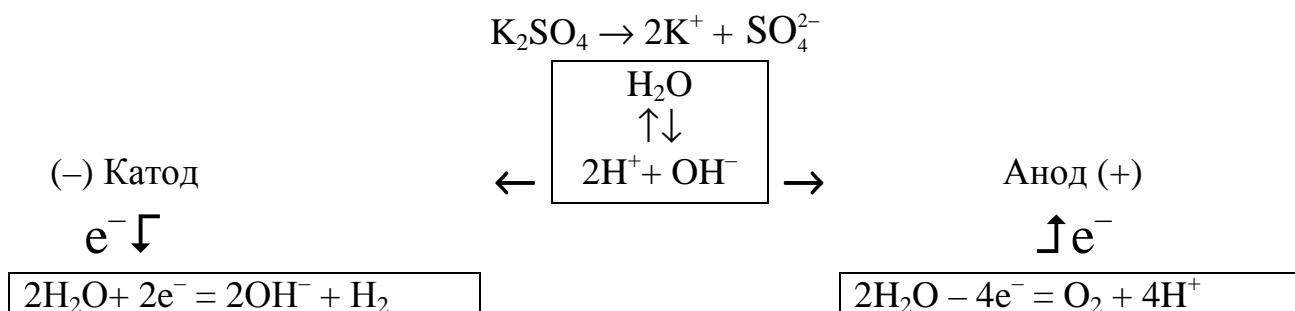


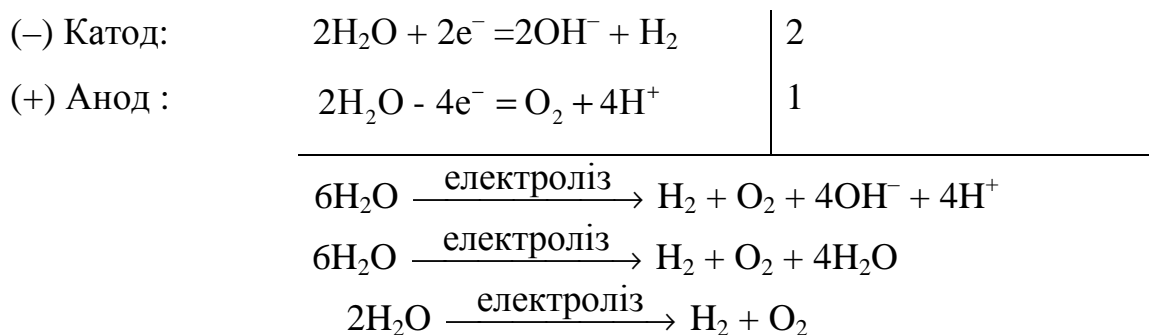
При електролізі $CuSO_4$ з мідним анодом протікає перехід міді з анода на катод.

3. Електроліз розчину K_2SO_4

Розчин містить іони: K^+ , SO_4^{2-} , H^+ , OH^- .

Схема електролізу:





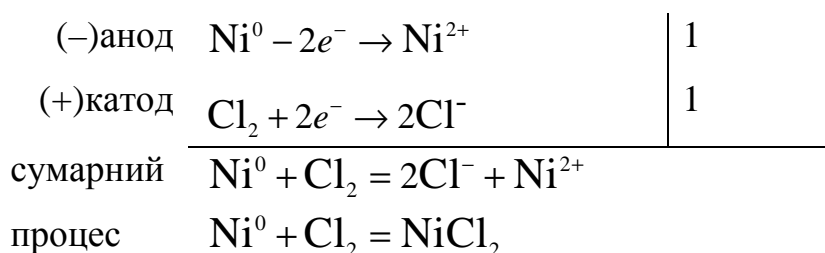
Таким чином при електролізі водного розчину K_2SO_4 розкладається тільки вода.

Потенціал розкладу та перенапряга

Електроліз теоретично може протікати якщо прикладена напруга буде перевищувати власну ЕРС гальванічної пари. Мінімальний потенціал, який необхідний для розряду іонів називають потенціалом розкладу.

Так якщо проводити електроліз розчину NiCl_2 з платиновими електродами з напругою 1.5 В, то електроліз швидко припиниться. На початку електролізу NiCl_2 на катоді буде виділятися нікелю $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$, а на аноді будуть окиснюватися іони хлору $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2^0$

У результаті утвориться гальванічний елемент:



ЕРС гальванічного елемента:

$$E = \varphi_{\text{Cl}_2 | 2\text{Cl}^-}^0 - \varphi_{\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}} = 1,36 - (-0,25) = 1,61\text{В}$$

Для того щоб електроліз цієї солі протікав постійно треба щоб напруга при електролізі перевищувала ЕРС.

На практиці потенціал розкладу $E_{\text{розк.}}$ завжди більший за ЕРС відповідного гальванічного елемента E .

$$E_{\text{розк.}} > \text{ЕРС або } \eta = E_{\text{розк.}} - E$$

Величина η називається перенапругою.

На величину перенапруги впливає низка чинників: матеріал електродів, характер їх поверхні, температура розчину, густина струму та інше.

Величина перенапруги має значний вплив при промисловому електролізі.

З одного боку, велика перенапруга при електролізі призводить до значних втрат електроенергії, а з другого боку, у деяких випадках дозволяє проводити певні електрохімічні процеси водних розчинів. Так, наприклад, виділення із водних розчинів солей металів, з негативними стандартними електродними потенціалами, таких як: цинк, нікель, залізо, кадмій. Це було б неможливим за відсутності перенапруги виділення із них водню.

Закони електролізу

Перший закон Фарадея – маса речовини, що виділяється на електроді під час електролізу, пропорційна кількості електрики, що пройшла крізь розчин електроліту.

Другий закон Фарадея – однакові кількості електрики, що проходять крізь розчини різних електролітів, під час електролізу виділяють еквівалентні кількості речовин.

$$m = \frac{M(f_{\text{екв}}(X)X) \cdot I \cdot \tau \cdot \eta}{F},$$

де $M(f_{\text{екв}}(X)X)$ – молярна маса еквівалента речовини, г/моль;

I - сила струму, А;

τ - тривалість електролізу, с;

F -Число Фарадея, дорівнює 96500 Кл/моль;

η – вихід за струмом, у долях.

Виконати завдання

Скласти схему електролізу й написати рівняння електродних реакцій, що протікають при проходженні постійного електричного струму через водний розчин або розплав електроліту у випадку застосування розчинного й нерозчинного анодів. Розрахувати масу й об'єм речовини, що утвориться на катоді, якщо

електроліз проводився при силі струму I А протягом τ , хв. вихід за струмом становить η , %. Дані наведені нижче:

Номер варіанта	Електроліт	I , А.	τ , хв	η , %.
1	NiSO ₄	0,5	30	70
2	MgCl	1	40	100
3	NaCl	0,5	120	100
4	CuSO ₄	1,5	180	100
5	Pb(NO ₃) ₂	2,0	90	90
6	AlCl ₃	1,5	60	100
7	AgNO ₃	0,7	120	100
8	CaCl ₂	1,3	140	100
9	Ba(NO ₃) ₂	2	110	100
10	NiCl ₂	1,3	70	80
11	Ni(NO ₃) ₂	1,1	90	80
12	Al ₂ (SO ₄) ₃	1,5	60	100
13	MgCl ₂	1,0	120	100
14	FeSO ₄	2,0	140	80
15	ZnCl ₂	1,6	110	70
16	ZnSO ₄	1,9	70	70
17	Zn(NO ₃) ₂	2,0	90	70
18	BaCl ₂	1,8	120	70
19	K ₂ CO ₃	1,2	180	100
20	CaSO ₄	0,5	140	100
21	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1,3	120	75
22	Na ₂ SO ₄	1,0	80	80
23	K ₂ SO ₄	1,6	120	100
24	CuCl ₂	2,0	60	100
25	Sn(NO ₃) ₂	1,1	140	90

Відповісти на питання

1. У якій послідовності будуть відновлені катіони з розчину, що містять суміш іонів: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} ?
2. При електролізі яких речовин можна одержати на електродах (інертних) кисень і водень?

Список літератури

1. Глинка Н.Л. Общая химия [Текст] / Н.Л. Глинка. – Л.: Хімія, 1987. – 704с.
2. Курс общей химии [Текст]: учебник / под ред. Н.В. Коровина. – М.: Выш. шк., 1990. – 446с.
3. Глинка Н.Л. Задания и упражнения по общей химии [Текст] / Н.Л. Глинка. – Л.: Химия, 1988. – 271с.
4. Основи загальної хімії [Текст]: підручник / В.С. Телегус, О.І. Бодак, О. Заречнюк, В. Кінжибало. – Львів: вид. «Світ», 2000. – 424с.
5. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія [Текст]: підручник / Н.В. Романова. – К.: Ірпінь і ВТФ “Перун”, 1998. – 480 с.
6. Сахненко М.Д. Основи теорії корозії та захисту металів [Текст] / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок. – Харків, 2005. – 240с.

Додаток

Термодинамічні величини для простих речовин і сполук

($\Delta H_{f,298}^0$ – стандартні ентальпії утворення, S_{298}^0 – стандартні ентропії)

Таблиця 1.

Речовина	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/мольК
Cl ₂	0	223,0
CO _(г)	-110,5	197,4
CO _{2(г)}	-393,51	213,6
COCl _{2(г)}	- 223,0	289,2
CaCO _{3(т)}	-1206	92,9
CaO _(т)	- 635,1	39,7
Ca(OH) _{2(т)}	- 986,2	83,4
H _{2(г)}	0	130,6
HCl _(г)	- 92,30	186,7
H ₂ O _(г)	- 241,84	188,74
MgO _(т)	- 601,24	26,94
Mg(OH) _{2(т)}	- 924,66	63,14
N _{2(г)}	0	191,5
NH _{3(г)}	- 46,19	192,5
NH ₄ Cl _(т)	- 315,39	94,56
NO _(г)	90,37	210,62
NO _{2(г)}	33,89	240,45
N ₂ O _{4(г)}	9,37	304,3
O _{2(г)}	0	205,03
S _{2(г)}	129,1	227,7
SO _{2(г)}	- 296,9	248,1
SO ₂ Cl _{2(г)}	- 358,7	311,3
SO _{3(г)}	- 395,2	256,23
CH _{4(г)}	- 74,85	186,19
C ₂ H _{4(г)}	52,28	219,4
C ₂ H _{6(г)}	- 84,67	229,5
C ₆ H _{6(г)}	82,93	269,2
C ₆ H _{12(г)}	- 123,1	298,2
CH ₃ OH _(г)	- 201,2	239,7
C ₂ H ₅ OH _(г)	- 235,3	282,0
CH ₃ CHO _(г)	- 166,0	264,2

Стандартні електродні потенціали металів

Таблиця № 2

Електрод	$E^0, \text{В}$	Електрод	$E^0, \text{В}$
Li^+/Li	-3,02	Co^{2+}/Co	-0,28
Rb^+/Rb	-2,99	Ni^{2+}/Ni	-0,25
K^+/K	-2,92	Sn^{2+}/Sn	-0,14
Ba^{2+}/Ba	-2,90	Pb^{2+}/Pb	-0,13
Sr^{2+}/Sr	-2,89	$\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2$	0,00
Ca^{2+}/Ca	-2,87	Sb^{3+}/Sb	+0,20
Na^+/Na	-2,71	Bi^{3+}/Bi	+0,23
La^{3+}/La	-2,37	Cu^{2+}/Cu	+0,34
Mg^{2+}/Mg	-2,34	Cu^+/Cu	+0,52
Al^{3+}/Al	-1,67	Ag^+/Ag	+0,80
Mn^{2+}/Mn	-1,05	Pd^{2+}/Pd	+0,83
Zn^{2+}/Zn	-0,76	Hg^{2+}/Hg	+0,86
Cr^{3+}/Cr	-0,71	Pt^{2+}/Pt	+1,20
Fe^{2+}/Fe	-0,44	Au^{3+}/Au	+1,42
Cd^{2+}/Cd	-0,40		

1. Завдання 1. Основні поняття і закони хімії	3
2. Завдання 2. Будова атома. Періодичний закон Д.І. Менделєєва	15
3. Завдання 3. Хімічна кінетика і хімічна рівновага	27
4. Завдання 4. Хіміко-термодинамічні розрахунки	37
5. Завдання 5. Розчини. Способи вираження складу розчину	41
6. Завдання 6. Розчини електролітів. Гідроліз солей	48
7. Завдання 7. Фізичні і хімічні властивості металів	61
8. Завдання 8. Окисно-відновні реакції	69
9. Завдання 9. Електродні потенціали. Гальванічні елементи	74
10. Завдання 10. Корозія металів. Захист металів від корозії	84
11. Завдання 11. Електроліз розчинів і розплавів електролітів	92
Список літератури	100
Додаток	101

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання самостійної роботи

з дисципліни "Загальна та неорганічна хімія" (для студентів 1-2 курсів денної форми навчання напряму 6.040106 – “Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування”), з дисципліни "Хімія." Модуль1 "Загальна та неорганічна хімія" (для студентів 1-3 курсів заочної форми навчання напряму 6.040106 – “Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування”), з дисципліни "Хімія" (для студентів 1 – 2 курсів денної та 1 – 3 курсів заочної форм навчання напрямів 6.060101 – “Будівництво”, 6.050701 – “Електротехніка та електротехнології”, 6.050702 – “Електромеханіка”, 6.070101 – “Транспортні технології (за видами транспорту)”, 6.030601 – “Менеджмент”), з дисципліни "Хімія." Модуль1 "Загальна хімія" (для студентів 1 – 2 курсів денної та 1 – 3 курсів заочної форм навчання напряму 6.060103 – “Гідротехніка (водні ресурси)”)

Укладачі:	Тетяна Дмитрівна	Панайотова,
	Сергій Вікторович	Нестеренко,
	Інна Сергіївна	Зайцева,
	Ольга Олексіївна	Мураєва,
	Ігор Іванович	Ігнатов,
	Наталя Володимирівна	Мокрицька,
	Тетяна Павлівна	Нат,
	Сергій Васильович	Волювач

Редактор О. С. Кравцова

План 2009, поз. 166М

Підп. до друку 11.06.2009	Формат 60×84 1/16	Папір офісний
Друк на ризографі	Умовн.- друк. арк. 4,6	Обл.- вид. арк. 5,0
Замовл. №	Тираж 100 прим.	

61002, Харків, ХНАМГ, вул. Революції, 12

Сектор оперативної поліграфії ЦНІТ ХНАМГ
61002, Харків, вул. Революції, 12